

067 25 1930

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftl. Klasse
E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich,
R. Kremann, F. Pregl, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

56. Band, 3./4. Heft

(Mit 2 Textfiguren)

(Ausgegeben im September 1930)



Leipzig 1930

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Zinke A. und Wenger R. , Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XXIX. Mitteilung.) Über den Abbau des Perylens zu Benzanthron . .	143
Zinke A. und Benndorf O. , Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XXX. Mitteilung.)	153
Pongratz A. , Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXI. Mitteilung.)	163
Brukl A. , Die Heteropolysäuren des Germaniums. (I. Mitteilung.)	179
Beutel E. und Kutzelnigg A. , Über die katalytische Wirkung des Lichtes bei der Verwitterung einiger Salze. (Mit 2 Textfiguren.)	184
Müller W. J. , Zur Theorie der Passivitätsercheinungen XII. Über den Stromdurchgang durch Anoden, welche mit einer nicht gelösten Deckschicht bedeckt sind.	191
Zellner J. und Zikmunda E. , Zur Chemie der Halophyten. (II. Mitteilung.) . .	197
Zellner J. und Zikmunda E. , Zur Chemie der höheren Pilze. (XXI. Mitteilung.) Über Polyporus sulfureus L. und Lentinus squamosus Schroet.	200
Fröschl N., Zellner J. und Zikmunda E. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie XXII. Zur Chemie der Rinden. (VII. Mitteilung.)	204
Koller G. und Passler W. , Über die Konstitution der Caprarsäure.	212
Koller G. und Kandler E. , Über die Konstitution der Cetrarsäure.	234
Riesz E. , Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung	239
Perktold F. , Beiträge zur Kenntnis der Paraazobenzolsulfosäure und der Paramononitroparaazobenzolsulfosäure	247
Hölzl F. , Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen. (III. Mitteilung.) . .	253
Dischendorfer O. , Über o-Chlor-benzal-di- β -naphthol. (IV. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden und Phenolen.)	261
Dischendorfer O. und Juvan H. , Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie. (VI. Mitteilung.) Über das Allobetulin	272
Fischer R. , Über den Saponinnachweis in der Pflanze mit Blutgelatine	282

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Gebauer-Fülneegg E. und Jarsch H.**, Kondensationsprodukte aus Aryldithioglykolsäuren.
- Huber H. und Brunner K.**, Über die Einwirkung von Ferrichlorid auf Azylester des Phenols.
- Franke A. und Kroupa A.**, Über „Ringverengerung“ bei der Bildung von inneren Äthern (Oxyden) aus Glykolen.
- Franke A. und Kroupa A.**, Über die Darstellung von α -Alkylpimelinsäuren aus 1,5-oxidodekan und aus 1,5-oxidododekan.
- Brukl A. und Ortner G.**, Die Sulfide des Galliums. (Mit 1 Tafel.)
- Pollak J. und Deutscher K.**, Über die Darstellung einer o-Aminothi phenolsulfosäure.
- Katscher E.**, Über Xylenolsulfochloride und -sulfonylide.
- Müller A. und Bleier P.**, Über zwei Synthesen des Heptamethylenimins.
- Kailan A. und Irresberger A.**, Die Veresterung der 3,5-Diamino- und der Jod-Benzoesäuren durch äthylalkoholischen Chlorwasserstoff.
- Kailan A. und Irresberger A.**, Der Einfluß von Neutralsalzen auf Reaktionsgeschwindigkeiten in alkoholischen Lösungen.
- Radaković M.**, Studien zum Ramaneffekt. VIII. Berechnung einfacher Molekülmodelle. (Mit 1 Textfigur.)
- Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F.**, Studien zum Ramaneffekt. IX. Das Ramanpektrum organischer Substanzen.

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXIX. Mitteilung)

Über den Abbau des Perylens zu Benzanthron

Von

Alois Zinke und Rudolf Wenger

Aus dem Pharmazentisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Perylen (I) wird durch Behandeln mit wässriger Chromsäurelösung oder durch Braunstein in schwefelsaurer Lösung der Hauptmenge nach zu Perylen-3,10-chinon (IV) oxydiert, ein kleiner Teil aber auch zu Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (III) abgebaut¹. Das Zwischenglied dieses Abbauprozesses ist das von A. Zinke² und Mitarbeitern beschriebene Perylen-3,9-chinon (II), denn unterwirft man diese Verbindung der Einwirkung wässriger Chromsäurelösung oder von Schwefelsäure und Braunstein, so entsteht in guter Ausbeute und in sehr reiner Form nur Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (III).

Perylen-3,10-chinon und Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure sind aber nicht die einzig faßbaren Produkte der Oxydation des Perylens mit den oben angeführten Mitteln. Im Roh-Perylen-3,10-chinon ist vielmehr noch ein drittes, sehr interessantes Oxydationsprodukt enthalten. Behandelt man das durch Oxydation des Perylens mit wässriger Chromsäurelösung dargestellte Roh-Chinon mit heißer, verdünnter, wässriger Natronlauge, so geht ein Teil mit tiefbrauner Farbe und intensiver grüner Fluoreszenz in Lösung. Beim Ansäuern der filtrierten alkalischen Lösung erhält man eine braune flockige Fällung. Das Produkt ist nur teilweise in siedendem Nitrobenzol löslich. Aus der Lösung kristallisieren beim Erkalten derbe, braune, spießige Kristalle aus. Der in Nitrobenzol unlösliche Anteil besteht nur aus Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (III), er kann auf die früher angegebene Weise¹ gereinigt werden.

Die braunen Kristalle, die sich auch sehr gut durch Sublimation im Kohlendioxidstrom rein gewinnen lassen, sind nach der Formel $C_{19}H_8O_4$ zusammengesetzt. Die neue Verbindung enthält um ein Kohlenstoffatom weniger als Perylen, ist demnach wohl durch Abbau aus diesem entstanden. Bei der Aufstellung der Konstitutionsformel ließen wir uns von den nachstehend mitgeteilten Versuchsergebnissen leiten.

¹ A. Zinke und R. Wenger, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 52, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 650. ² A. Zinke und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2386; Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 181.

Die Zinkstaubdestillation ergab einen aus Alkohol in gelblichen Blättchen kristallisierenden, luftempfindlichen Kohlenwasserstoff. Die Lösungsfarbe dieses Reduktionsproduktes in Schwefelsäure (rot mit rotbrauner Fluoreszenz) führte uns zur Vermutung, daß Benzanthren³ (VII) vorliegt. Der Schmelzpunkt des Produktes war sehr unscharf. Da wir keine allzu großen Mengen des braunen Abbauproduktes für die Zinkstaubdestillation opfern wollten, verzichteten wir auf die Reindarstellung des Reduktionsproduktes selbst und versuchten aus ihm durch gelinde Oxydation eine eindeutig definierbare Verbindung zu erhalten. Durch Behandeln des Zinkstaub-Destillationsproduktes in essigsaurer Lösung mit Chromsäure bei Zimmertemperatur entsteht ein gelb gefärbtes Oxydationsprodukt. Beim Behandeln dieser Substanz mit verdünnter Natronlauge und Natronhydrosulfit ohne Erwärmen geht nur ein Teil (etwa ein Viertel bis ein Drittel der Gesamtmenge) mit der charakteristischen Küpenfarbe des Anthrachinons in Lösung. Durch Ausblasen der filtrierten Küpe mit Luft erhielten wir tatsächlich Anthrachinon. Der nicht verküpte, größere Anteil kristallisiert aus Alkohol oder Eisessig in gelben Nadelchen, die durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure und die Analyse als Benzanthren (VIII) erkannt wurden. Das Zinkstaub-Destillationsprodukt der neuen Abbaubindung besteht demnach zum geringeren Teil aus Anthrazen, zum größeren Teil aus Benzanthren (VII). Auf Grund dieser Versuchsergebnisse ist wohl anzunehmen, daß im neuen Abbauprodukt ein Benzanthren-Abkömmling vorliegt.

In wässriger Natronlauge und wässriger Sodalösung ist das neue Abbauprodukt nur langsam mit brauner Farbe und stark grüner Fluoreszenz löslich. Säuert man die eisgekühlte Lösung in verdünnter, wässriger Natronlauge mit eisgekühlter verdünnter Salzsäure an, so erhält man hellgelbe Flocken. Die gut mit Wasser gewaschene und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Säure ist nach der Formel $C_{19}H_{10}O_5$ zusammengesetzt, enthält demnach um ein Molekül Wasser mehr als das ursprüngliche braune Abbauprodukt. Daß die aus Natronlauge umgefällte Substanz eine zweibasische Säure ist, geht aus der Methoxylbestimmung des schön kristallisierten Methylesters hervor, den wir über das Silbersalz darstellen konnten. Eine Titration der Säure ließ sich nicht ausführen, da ihre Lösung in Lauge tiefe Farbe und starke Fluoreszenz aufweist, die ein Erkennen des Umschlagspunktes unmöglich machen.

Beim Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder beim Sublimieren verliert die Säure 1 Mol Wasser und geht wieder in das braune Produkt über, das demnach ihr Anhydrid ist. Es könnte sich um ein Dikarbonsäureanhydrid oder um ein Lak-

³ O. Bally und R. Scholl, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 1667.

ton handeln. Da die freie Säure in alkoholischer Lösung keine Eisenchloridreaktion zeigt, enthält sie wohl kein phenolisches Hydroxyl, sie muß demnach eine Dikarbonsäure sein. Das Zwischenglied beim Abbau des Perylens zur neuen Säure ist das Perylen-3,10-chinon (IV), denn dieses gibt bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein ausschließlich das neue Abbauprodukt.

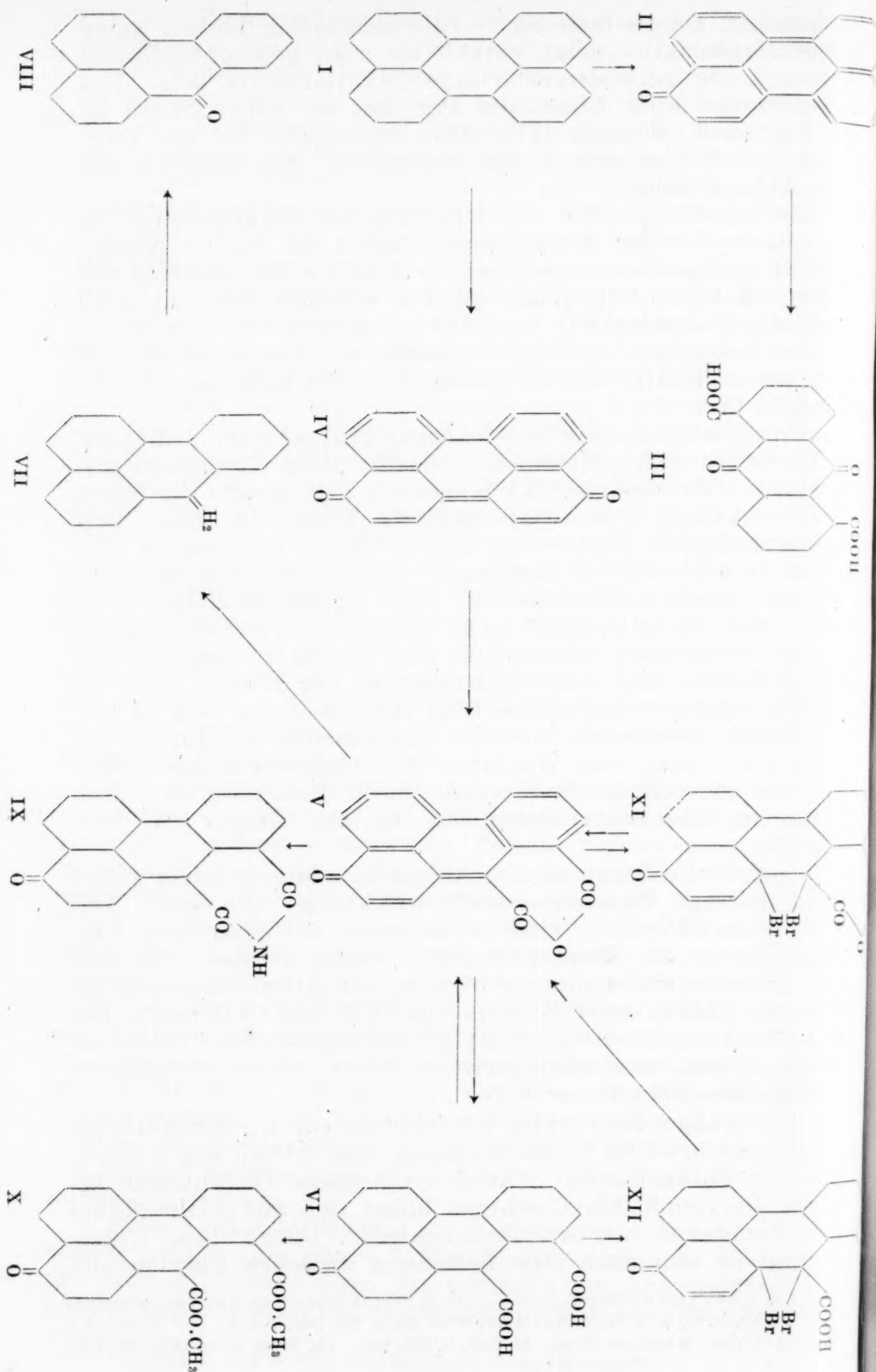
Berücksichtigt man das Ergebnis der Zinkstaubdestillation, durch das der Benzanthrenkomplex im neuen Abbauprodukt nachgewiesen erscheint, so kann die Konstitution der Säure und ihres Anhydrides nicht zweifelhaft sein. Sie wird durch die Formeln (VI) bzw. (V) wiedergegeben. Die Säure ist zu bezeichnen als 1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10 (VI), ihr Anhydrid als 1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid (V).

Das Vorhandensein der Karbonylgruppe zeigt sich auch im Verhalten gegen Natriumhydrosulfit. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und Küpensalz gibt sowohl die Säure wie das Anhydrid eine tief gefärbte Küpe, die beim Aufkochen hellgelbe Farbe und starke, grüne Fluoreszenz annimmt. In alkoholischer Suspension reagiert das Anhydrid mit Phenylhydrazin unter Bildung eines stickstoffhaltigen Produktes, das wir allerdings nicht analysenrein erhalten konnten. In wässerigem Ammoniak sind die Säure und das Anhydrid löslich. Nach kurzem Erwärmen der Lösung geht ein Teil des Ammonsalzes in das Imid (IX) über, das sich in gelben Nadeln abscheidet. Aus der Mutterlauge des Imides bereiteten wir nach dem Wegjagen des Ammoniaks das Silber-salz. Das getrocknete Salz wurde durch Behandeln mit Jodmethyl in ätherischer Suspension in den Diester (X) verwandelt.

Sowohl die Säure als ihr Anhydrid addieren leicht 1 Mol Brom (geringe Bromwasserstoffentwicklung). Die schön kristallisierten Dibromide sind unbeständig, verlieren beim Umkristallisieren ihr Brom und gehen wieder in das Anhydrid über. Offenbar findet die Addition an der Äthylenbindung des mittleren Ringes unter Bildung von (XI) und (XII) statt. Die Doppelbindung des die Karbonylgruppe enthaltenden chinoiden Kernes nimmt merkwürdigerweise selbst unter energischen Bedingungen kein Brom auf.

Der Abbau des Perylen-3,10-chinons zur 1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10 verläuft analog dem Abbau des α -Naphthols zur Phthalonsäure⁴. Auch synthetische Beziehungen bestehen. Perylen-3,10-hydrochinon bildet sich aus α -Dinaphthol beim Verbacken mit Aluminiumchlorid⁵. Durch diese Untersuchung ist nun auch eine Beziehung zwischen Perylen und

⁴ R. Henriques, Ber. D. ch. G. 21, 1888, S. 1607; O. Dischendorfer, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 97, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 573. ⁵ A. Zinke und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 365, bzw. Ak. Wiss. Wien (IIb) 132, 1923, S. 365.



Benzanthren geschaffen. Dadurch erhält auch die Auffassung des Perylens als 1,9-5,10-Dibenz-9,10-dihydroanthrazen⁶ eine experimentelle Stütze.

Über den Abbau des Perylens zu Mellithsäure und zu Derivaten des Phenanthrens wird demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid (V).

a) Aus Perylen.

10 g Perylen (fein gepulvert) wurden mit einer Lösung von 100 g Chromsäure in 1 l Wasser 6 Stunden unter Rühren und Erneuerung des verdampfenden Wassers zum Sieden erhitzt. Der heiß filtrierte Niederschlag, der zum größten Teil aus Perylen-3,10-chinon besteht, wird gut mit Wasser gewaschen und mit einer zirka 4%igen wässerigen Natronlauge am siedenden Wasserbade behandelt. Ein Teil des Oxydationsproduktes geht mit tief rotbrauner Farbe und starker grüner Fluoreszenz in Lösung. Nach zweistündigem Erwärmen filtriert man heiß und fällt im erkalteten Filtrat durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure. Die ockergelbe flockige Fällung wird abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet.

Zur Reinigung kristallisiert man entweder aus siedendem Nitrobenzol um oder sublimiert unter vermindertem Druck im Kohlendioxydstrom. Das Rohprodukt ist nur teilweise in siedendem Nitrobenzol löslich, der nichtgelöste Anteil ist Antrachinon-1,5-dikarbonsäure (III).

Die reine Verbindung kristallisiert in braunen Nadeln oder Stäbchen und löst sich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend goldbrauner Farbe und gelber Fluoreszenz. In heißen Alkalien ist sie langsam löslich. Auf Zusatz von Natriumhydrosulfit tritt zunächst violettblaue Färbung auf, die über Weinrot dunkelbraun wird, beim Aufkochen tritt Aufhellung ein, die Farbe der Lösung wird hell gelbbraun und zeigt starke grüne Fluoreszenz.

4.405 mg Substanz gaben 12.25 mg CO₂ und 1.02 mg H₂O

4.122 mg " " 11.49 mg CO₂ " 1.02 mg H₂O

4.346 mg " " 12.14 mg CO₂ " 1.11 mg H₂O

4.580 mg " " 12.765 mg CO₂ " 1.14 mg H₂O.

C₁₉H₈O₄. Ber.: C 76.00, H 2.67%.

Gef.: C 75.85, 76.02, 76.18, 76.05; H 2.59, 2.76, 2.80, 2.78%.

b) Aus Perylen-3,10-chinon.

In eine Lösung von 1 g Perylen-3,10-chinon in 50 cm³ konz. Schwefelsäure (Lösungsfarbe kirschrot) trägt man unter

⁶ R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2202.

Rühren und Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade teilweise im Laufe einer Stunde 6 g gepulverten Braunstein ein. Die Lösung ändert ihre Farbe, sie wird braunrot und zeigt olivbraune Fluoreszenz. Nach einstündigem Erwärmen gießt man in die sechsfache Menge Wasser ein und saugt die braungelbe Fällung ab. Der gut mit Wasser gewaschene Rückstand wird mit heißer 4%iger wässriger Natronlauge ausgezogen und die heiß filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Rohausbeute 0.35 g; Aufarbeitung und Reinigung wie unter a).

4.355 mg Substanz gaben 12.160 mg CO₂ und 1.060 mg H₂O
 4.440 mg " " 12.450 mg CO₂ " 1.060 mg H₂O.

C₁₉H₈O₄. Ber.: C 76.00, H 2.67%.

Gef.: C 76.15, 76.48; H 2.72, 2.67%.

1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10 (VI).

0.2 g kristallisiertes Anhydrid werden auf dem siedenden Wasserbade in 100 cm³ 4%iger wässriger Natronlauge gelöst. Die Auflösung geht nur langsam vor sich, die Farbe der Lösung ist braungelb und zeigt starke grüne Fluoreszenz. Die heiß filtrierte Lösung wird in Eis auf 2° abgekühlt und, um Anhydrisierung zu vermeiden, mit eisgekühlter, verdünnter Salzsäure gefällt. Die Fällung ist hellgelb. Man filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum über konz. Schwefelsäure. Zu langes Verweilen im Vakuum verursacht schon teilweise Anhydrisierung. Die Säure ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln wenig löslich, gut löst sie sich in siedendem Nitrobenzol, wobei aber Wasserabspaltung eintritt und das früher beschriebene Anhydrid beim Erkalten der Lösung auskristallisiert. In wässrigen Alkalien ist die Säure glatt löslich. Die braungelbe Lösung in verdünnter Natronlauge wird auf Zusatz von Kupensalz dunkelrotbraun, beim Aufkochen tritt Aufhellung ein, die Lösung wird braungelb. Konz. Schwefelsäure löst goldbraun mit gelber Fluoreszenz.

Analyse der gefällten, im Vakuum getrockneten Säure:

4.120 mg Substanz gaben 10.82 mg CO₂ und 1.17 mg H₂O
 4.022 mg " " 10.66 mg CO₂ " 1.14 mg H₂O.

C₁₉H₁₀O₅. Ber.: C 71.68, H 3.17%.

Gef.: C 71.62, 72.28; H 3.18, 3.17%.

Analyse der aus Nitrobenzol umkristallisierten Säure (Anhydrisierung!):

4.204 mg Substanz gaben 11.71 mg CO₂ und 1.13 mg H₂O.

C₁₉H₈O₄. Ber.: C 76.00, H 2.67%.

Gef.: C 75.97, H 3.01%.

Kalziumsalz der Säure VI.

Eine kleine Menge frisch gefällter 1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10 wird auf dem siedenden Wasserbade in 10%iger wässriger Natriumazetatlösung gelöst. Auf Zusatz von 5%iger wässriger Kalziumazetatlösung zur filtrierten Lösung fällt das Kalziumsalz in ockergelben Kriställchen aus. Das Salz ist in siedendem Wasser nur wenig mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich.

5·190 mg Substanz gaben 4·935 mg CaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_8\text{O}_5\text{Ca}$. Ber.: Ca 11·24%.

Gef.: Ca 11·12%.

1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,
10-imid (IX).

Man behandelt frisch gefällte Dikarbonsäure mit verdünntem wässrigem Ammoniak; die Säure geht mit leuchtend braungelber Farbe und grüner Fluoreszenz in Lösung. Schon nach einigem Stehen, noch rascher beim Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade, scheidet sich das Imid in braungelben Nadelchen aus, ein Teil der Säure bleibt als Ammonsalz gelöst. Die Lösung wurde bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erwärmt und heiß filtriert. Das Filtrat diente zur Bereitung des Silbersalzes.

Der Filtrerrückstand wurde durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol gereinigt. Man erhält das Imid in gelbbraunen Nadeln, die in konz. Schwefelsäure mit goldbrauner Farbe und schwach gelber Fluoreszenz löslich sind. In den tiefer siedenden Mitteln ist die Löslichkeit der neuen Verbindung gering. In Lauge färbt sich das Imid dunkler und löst sich gelbbraun ohne Fluoreszenz, Zusatz von Natriumhydrosulfit erzeugt zunächst blutrote, dann violette Färbung, die beim Aufkochen in ein violettstichiges Blau umschlägt. Bei längerem Stehen verschwindet die blaue Farbe, die Lösung wird mißfarbig.

4·25 mg Substanz gaben 11·87 mg CO_2 und 1·15 mg H_2O

7·78 mg " " 0·335 cm^3 N, $t = 23^\circ$, $p = 737$ mm.

$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber.: C 76·23, H 3·03, N 4·69%.

Gef.: C 76·17, H 3·03, N 4·81%.

1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,
10-dimethylester (X).

Aus dem beim vorhergehend beschriebenen Versuch erhaltenen ammoniakalischen Filtrat, welches das Ammonsalz der Dikarbonsäure enthält, fällt Silbernitrat das Silbersalz in rotbraunen käsigen Flocken aus. Die Fällung wurde filtriert, der gut mit Wasser gewaschene voluminöse Niederschlag zunächst auf Ton und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Bereitung des Esters wurde das feingepulverte Salz in Äther mit einem Überschuß Jodmethyl unter Rückfluß gekocht. Nach zweistündigem Kochen wurde heiß filtriert und die gelbe, grün fluoreszierende Lösung in einer flachen Schale zum freiwilligen Verdunsten hingestellt. Der Rückstand bildet gelbe Kriställchen, die zur Reinigung aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen sintert die Verbindung bei 186° und schmilzt bei 190 bis 191°. In konz. Schwefelsäure löst sich der Ester gelb mit schwach gelber Fluoreszenz.

4·115 mg Substanz gaben 10·99 mg CO₂ und 1·61 mg H₂O
5·065 mg " " 6·78 mg AgJ.

C₂₁H₁₄O₅. Ber.: C 72·81, H 4·08, OCH₃ 17·93%.

Gef.: C 72·84, H 4·38, OCH₃ 17·69%.

Einwirkung von Brom auf 1,9-Benzanthron- 2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid (XI).

0·5 g fein gepulvertes Anhydrid wurden, suspendiert in 25 cm³ Nitrobenzol, mit 1 cm³ einer Lösung von 6 g Brom in 10 cm³ Nitrobenzol versetzt und unter öfterem Schütteln 26 Stunden stehen gelassen. Unter geringer Bromwasserstoffentwicklung wird die Substanz hellgelb und kristallin und geht zum Teil in Lösung. Nach 26-stündigem Stehen wurde abgesaugt und der Filtrerrückstand mit Nitrobenzol und Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrat fällt Alkohol eine weitere Menge des Bromproduktes in hellgelben Blättchen aus. Das Bromprodukt ist in Eisessig wenig löslich, in siedendem Nitrobenzol ziemlich leicht löslich, kristallisiert jedoch aus letzterem beim Erkalten nicht unverändert aus. Da wegen der Zersetzlichkeit ein Umkristallisieren nicht möglich war, wurde das Rohprodukt zur Analyse gebracht.

4·134 mg Substanz gaben 7·65 mg CO₂ und 0·72 mg H₂O
3·89 mg " " 7·19 mg CO₂ " 0·63 mg H₂O.
4·522 mg " " 3·71 mg AgBr.
5·297 mg " " 4·33 mg AgBr.

C₁₉H₈O₄Br₂. Ber.: C 49·57, H 1·75, Br 34·76%.

Gef.: C 50·47, 50·41; H 1·95, 1·81; Br 34·91, 34·79%.

Beim Umfällen aus alkalischer Lösung oder durch mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol verliert die Substanz ihr Brom und geht wieder in das Anhydrid (V) über.

4·20 mg Substanz (2mal aus Nitrobenzol umkristallisiert) gaben 11·69 mg CO₂ und 1·09 mg H₂O.

3·975 mg Substanz (aus Lauge mit Salzsäure umgefällt und aus Nitrobenzol umkristallisiert) gaben 11·05 mg CO₂ und 0·97 H₂O.

C₁₉H₈O₄. Ber.: C 76·00, H 2·67%.

Gef.: C 75·91, 75·81; H 2·90, 2·73%.

Einwirkung von Brom auf 1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid (XI).

0·2 g Säure wurden in 25 cm³ Nitrobenzol suspendiert und mit 0·5 g Brom versetzt. Nach 24stündigem Stehen ist die Säure fast gänzlich in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde filtriert und das Filtrat mit Alkohol verdünnt. Die gebromte Säure fällt in hellgelben Kriställchen aus, sie wurde ohne weitere Reinigung analysiert.

6·11 mg Substanz gaben 4·80 mg AgBr

3·462 mg " " 2·74 mg AgBr.

C₁₉H₁₀O₅Br₂. Ber.: Br 33·60%.

Gef.: Br 33·43, 33·68%.

Zinkstaubdestillation des 1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrids.

2 g Anhydrid wurden auf die übliche Weise einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das kristallisierte Sublimat ist gelblich gefärbt, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff schon in der Kälte leicht löslich. Die Lösung in Alkohol hat gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst sich das Sublimat rot mit rotbrauner Fluoreszenz. Zur Reinigung wurde das Sublimat in Alkohol gelöst und die heiße Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Beim Stehen kristallisieren schwach gelb gefärbte, nicht gut ausgebildete Blättchen aus. Der Schmelzpunkt der umkristallisierten Verbindung ist unscharf, bei etwa 55° beginnt die Substanz zu erweichen, bei 100° tritt Verflüssigung ein. An der Luft verändert sich das Produkt und färbt sich dunkler. Dieser Empfindlichkeit wegen wurde auf eine Reindarstellung verzichtet und versucht, durch Oxydation zu einer einheitlichen Verbindung zu gelangen.

Die Substanz wurde in warmem Eisessig gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und unter Schütteln tropfenweise mit einer 5%igen Eisessig-Chromsäurelösung versetzt. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der zur Reinigung zunächst aus siedendem Alkohol umkristallisiert wurde. Gelbe Nadelchen, die bei 152° stark sintern und bei 210° schmelzen.

Da das Oxydationsprodukt in der Kälte nur teilweise verküppbar ist, wurde es bei Zimmertemperatur in verdünnter

Lauge mit Natriumhydrosulfit behandelt. Es bildet sich eine rote Küpe. Der unverküpte Teil wurde abfiltriert und aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 170° (unk.) (Schmelzpunkt des Benzanthrone nach Bally und Scholl³: 170°). Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist leuchtend orangerot und zeigt olivgrüne Fluoreszenz.

4.087 mg Substanz gaben 13.27 mg CO_2 und 1.62 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}$. Ber.: C 88.70, H 4.35%.

Gef.: C 88.55, H 4.44%.

Die rote Küpe wurde ausgeblasen und ergab eine gelb gefärbte Substanz mit den Eigenschaften des Anthrachinons.

Die Mikroanalysen wurden in unserem Laboratorium von Herrn Dr. W. Hauser ausgeführt.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXX. Mitteilung)

Von

Alois Zinke und Otto Benndorf

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Aus dem Einwirkungsprodukt vom Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf Perylen (I) in Schwefelkohlenstoff isolierten Scholl, Seer und Weitzenböck¹ ein Dibenzoylperylene (II) vom F.P. 293°. Da es, wie Zinke und Mitarbeiter² gezeigt haben, durch Backen mit Aluminiumchlorid in Isoviolanthron (III) übergeht, läßt sich schließen, daß die Benzoyle in diesem Dibenzoylperylene die Stellen 3,9 innehaben. Aus den beim Umkristallisieren dieser Verbindung abfallenden Mutterlaugen konnten wir in geringer Menge ein Produkt vom F.P. 329—330° gewinnen, das der Analyse nach dem Dibenzoylperylene isomer ist.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen ist es uns gelungen, die Ausbeute an dieser isomeren Dibenzoylverbindung wesentlich zu erhöhen. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man die Einwirkung von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf Perylen ohne Verdünnungsmittel bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung mit Wasser vornimmt.

Die neue Verbindung unterscheidet sich vom 3,9-Dibenzoylperylene (II) vor allem durch ihre Lösungsfarbe in Schwefelsäure. Während sich das 3,9-Derivat in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löst, ist die Lösung der Verbindung vom F.P. 329—330° grün und zeigt ganz außergewöhnlich starke, leuchtend blutrote Fluoreszenz.

Um die Stellung der Aroyle im neuen Dibenzoylperylene zu ermitteln, unterwarfen wir es einer Aluminiumchlorid-Backschmelze. Aus dem Reaktionsprodukt konnte das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten werden. Daraus ergibt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß die Stellung der Benzoyle in der neuen Verbindung nicht die 3,10-Stellung sein kann. Bei 3,10-Stellung hätte die Aluminiumchloridbackschmelze zu Violanthron führen müssen.

Ein Aufschluß über die Stellungsfrage ließ sich aber auf einem anderen Wege erreichen. Behandelt man die neue Verbindung nach dem Verfahren von Clemmensen mit amalga-

¹ Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2203. ² Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323, 799, 2222.

miertem Zink und Salzsäure in Eisessig, so erhält man einen tief violettbraun gefärbten Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{34}H_{20}$. Aus der Formel ist zu ersehen, daß bei der Reduktion die beiden Sauerstoffatome entfernt wurden, ohne daß Wasserstoff an ihre Stelle trat. Die auffallende Vertiefung der Farbe, die durch die Reduktion eintritt, muß eine weitgehende Strukturänderung zur Ursache haben, etwa die Angliederung eines neuen Ringes an den Perylenkern. Die Bildung eines neuen Ringes bei der Reduktion des fraglichen Dibenzoylperylens ist bei entsprechender Stellung der Aroylgruppen möglich. Als solche kommt die 3,4- (peri-) oder die 1,12-Stellung in Betracht. Nach allen bisherigen Erfahrungen beziehen Substituenten vorwiegend die peri-Stellen. Die Bildung eines 5-Ringes durch Reduktion ist bei 3,4-Stellung der Benzoylreste leicht erklärlich. Das neue Dibenzoylperylen entspricht demnach wahrscheinlich der Formel IV, die Konstitution des Kohlenwasserstoffes $C_{34}H_{20}$ wird dann durch die Formel V wiedergegeben. In Analogie zum Acenaphthylen kann er als 1,2-Diphenyl-Azeperylen bezeichnet werden. Bezifferung nach Formel (V).

Die auffallend tiefe Farbe des neuen Kohlenwasserstoffes findet ihre Ursache wohl in der Angliederung des ungesättigten 5-Ringes. Um zu prüfen, ob eine einfache Substitution von Wasserstoffatomen des Perylens durch offene Vinylreste eine Vertiefung der Farbe bewirkt, haben wir das 3¹,9¹-Diphenyl-3,9-divinyl-perylen dargestellt. Dieser Kohlenwasserstoff ist leicht aus dem Einwirkungsprodukt von Methylmagnesiumjodid auf 3,9-Dibenzoylperylen erhältlich. Der bei der Grignardierung entstehende ditertiäre Alkohol, das 3¹,9¹-Diphenyl-3¹,9¹-dioxy-3,9-diäthylperylen (IX) geht schon beim Umkristallisieren aus Eisessig unter Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff X über. Er ist gelb gefärbt wie Perylen, eine Vertiefung der Farbe ist durch den Eintritt der Vinylreste nicht erfolgt.

Das Diphenylazeperylen (V) und der Kohlenwasserstoff X reagieren leicht mit Brom, einheitliche Verbindungen konnten jedoch hierbei nicht erhalten werden.

Um das 3,9-Dibenzoylperylen und das neu dargestellte 3,4-Dibenzoylperylen zu charakterisieren, haben wir von beiden Derivate dargestellt.

Zunächst wurde ersteres auf sein Verhalten gegen amalgamiertes Zink und Salzsäure in Eisessig geprüft. Unter den beim analogen Reduktionsversuch mit 3,4-Dibenzoylperylen eingehaltenen Bedingungen erleidet das 3,9-Derivat keine Veränderung, es konnte unverändert zurückerhalten werden.

Bei der Nitrierung des 3,9-Derivates entsteht ein sehr schön kristallisiertes, rot gefärbtes 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylen (VI). Die Stellung der Nitrogruppen konnte durch

Darstellung eines Reduktionsproduktes ermittelt werden. Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit oder Natriumhydrosulfid auf die in verdünnter Natronlauge suspendierte Nitroverbindung bildet sich ein tiefblau gefärbtes Produkt, das aus Nitrobenzol in metallisch glänzenden Nadeln oder Blättchen kristallisiert. Die neue Verbindung ist nicht das zu erwartende Diamin, sondern vielmehr ein sauerstofffreier, stickstoffhaltiger Körper. Bei der Reduktion wurden demnach auch die Sauerstoffatome der Benzoylgruppen entfernt. Den Analysen nach kommt dem blauen Reduktionsprodukt die Formel $C_{34}H_{18}N_2$ zu.

Die Bildung dieses blauen Produktes erfolgt jedenfalls über das dem Dinitro-3,9-dibenzoylperylene entsprechende Diamin. Dieses Diamin enthält um zwei Moleküle Wasser mehr als das blaue Reduktionsprodukt, das der Formel $C_{34}H_{18}N_2$ entspricht. Das blaue Reduktionsprodukt muß sich demnach durch Wasserabspaltung aus dem Diamino-3,9-dibenzoylperylene bilden, was wohl nur bei 4,10-Stellung der Aminogruppen möglich ist. Bei der Nitrierung des 3,9-Dibenzoylperylens (II) bildet sich demnach ein 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylene (VI), das bei der Reduktion über das nichtgefaßte Diamin³ (VII) in die blaue Verbindung VIII übergeht, die demnach als C, C'-Diphenyl-3,4-(N), 9,10(N)-dipyrrolenino-perylene zu benennen ist. Die Bildung dieser blauen Verbindung verläuft analog der Reduktion des Bz-1-Nitro-1,2-benzanthrachinons zu 2,9(N)-Indoloanthron⁴.

Kocht man das blaue Reduktionsprodukt kurze Zeit mit Brom in Nitrobenzol, so nimmt es 4 Atome Brom auf. Das Bromderivat scheidet sich in dunklen Nadelbüscheln ab. Da es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich ist, mußten wir es ohne Reinigung zur Analyse bringen.

Die Nitrierung des 3,4-Dibenzoylperylens führt ebenfalls zu einer Dinitroverbindung, die aber äußerst schwer reduzierbar ist. In alkalischer Suspension wird sie durch Behandeln mit Natriumhydrosulfit kaum verändert. Nur bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin tritt Reduktion ein, ein kristallisiertes Produkt konnte aber nicht erzielt werden. Die Einwirkung von Brom auf das 3,4-Dibenzoylperylene führt zu einem Gemisch verschieden bromhaltiger Körper. Bei einem im experimentellen Teil beschriebenen Versuch erhielten wir eine Bromverbindung, deren Analysen annähernd auf ein Monobromderivat stimmen.

Im Anhang sind noch ein Dinitro-diazethylperylene und ein Dichlordiazethylperylene beschrieben.

³ Dieses Diamin müßte identisch sein mit dem von A. Pongratz (Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 228, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 1180) auf anderem Wege dargestellten. Über Versuche in dieser Richtung soll später berichtet werden.

⁴ R. Scholl, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2370.

miertem Zink und Salzsäure in Eisessig, so erhält man einen tief violettbraun gefärbten Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{34}H_{20}$. Aus der Formel ist zu ersehen, daß bei der Reduktion die beiden Sauerstoffatome entfernt wurden, ohne daß Wasserstoff an ihre Stelle trat. Die auffallende Vertiefung der Farbe, die durch die Reduktion eintritt, muß eine weitgehende Strukturänderung zur Ursache haben, etwa die Angliederung eines neuen Ringes an den Perylenkern. Die Bildung eines neuen Ringes bei der Reduktion des fraglichen Dibenzoylperylens ist bei entsprechender Stellung der Aroylgruppen möglich. Als solche kommt die 3,4- (peri-) oder die 1,12-Stellung in Betracht. Nach allen bisherigen Erfahrungen beziehen Substituenten vorwiegend die peri-Stellen. Die Bildung eines 5-Ringes durch Reduktion ist bei 3,4-Stellung der Benzoylgruppe leicht erklärlich. Das neue Dibenzoylperylen entspricht demnach wahrscheinlich der Formel IV, die Konstitution des Kohlenwasserstoffes $C_{34}H_{20}$ wird dann durch die Formel V wiedergegeben. In Analogie zum Acenaphthylen kann er als 1,2-Diphenyl-Azeperylen bezeichnet werden. Bezifferung nach Formel (V).

Die auffallend tiefe Farbe des neuen Kohlenwasserstoffes findet ihre Ursache wohl in der Angliederung des ungesättigten 5-Ringes. Um zu prüfen, ob eine einfache Substitution von Wasserstoffatomen des Perylens durch offene Vinylreste eine Vertiefung der Farbe bewirkt, haben wir das 3',9'-Diphenyl-3,9-divinyl-perylen dargestellt. Dieser Kohlenwasserstoff ist leicht aus dem Einwirkungsprodukt von Methylmagnesiumjodid auf 3,9-Dibenzoylperylen erhältlich. Der bei der Grignardierung entstehende ditertiäre Alkohol, das 3',9'-Diphenyl-3',9'-dioxy-3,9-diäthylperylen (IX) geht schon beim Umkristallisieren aus Eisessig unter Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff X über. Er ist gelb gefärbt wie Perylen, eine Vertiefung der Farbe ist durch den Eintritt der Vinylreste nicht erfolgt.

Das Diphenylazeperylen (V) und der Kohlenwasserstoff X reagieren leicht mit Brom, einheitliche Verbindungen konnten jedoch hierbei nicht erhalten werden.

Um das 3,9-Dibenzoylperylen und das neu dargestellte 3,4-Dibenzoylperylen zu charakterisieren, haben wir von beiden Derivate dargestellt.

Zunächst wurde ersteres auf sein Verhalten gegen amalgamiertes Zink und Salzsäure in Eisessig geprüft. Unter den beim analogen Reduktionsversuch mit 3,4-Dibenzoylperylen eingehaltenen Bedingungen erleidet das 3,9-Derivat keine Veränderung, es konnte unverändert zurückerhalten werden.

Bei der Nitrierung des 3,9-Derivates entsteht ein sehr schön kristallisiertes, rot gefärbtes 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylen (VI). Die Stellung der Nitrogruppen konnte durch

Darstellung eines Reduktionsproduktes ermittelt werden. Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit oder Natriumhydrosulfid auf die in verdünnter Natronlauge suspendierte Nitroverbindung bildet sich ein tiefblau gefärbtes Produkt, das aus Nitrobenzol in metallisch glänzenden Nadeln oder Blättchen kristallisiert. Die neue Verbindung ist nicht das zu erwartende Diamin, sondern vielmehr ein sauerstofffreier, stickstoffhaltiger Körper. Bei der Reduktion wurden demnach auch die Sauerstoffatome der Benzoylgruppen entfernt. Den Analysen nach kommt dem blauen Reduktionsprodukt die Formel $C_{34}H_{18}N_2$ zu.

Die Bildung dieses blauen Produktes erfolgt jedenfalls über das dem Dinitro-3,9-dibenzoylperylene entsprechende Diamin. Dieses Diamin enthält um zwei Moleküle Wasser mehr als das blaue Reduktionsprodukt, das der Formel $C_{34}H_{18}N_2$ entspricht. Das blaue Reduktionsprodukt muß sich demnach durch Wasserabspaltung aus dem Diamino-3,9-dibenzoylperylene bilden, was wohl nur bei 4,10-Stellung der Aminogruppen möglich ist. Bei der Nitrierung des 3,9-Dibenzoylperylene (II) bildet sich demnach ein 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylene (VI), das bei der Reduktion über das nichtgefaßte Diamin³ (VII) in die blaue Verbindung VIII übergeht, die demnach als C, C'-Diphenyl-3,4(N), 9,10(N)-dipyrrolenino-perylene zu benennen ist. Die Bildung dieser blauen Verbindung verläuft analog der Reduktion des Bz-1-Nitro-1,2-benzanthrachinons zu 2,9(N)-Indoloanthron⁴.

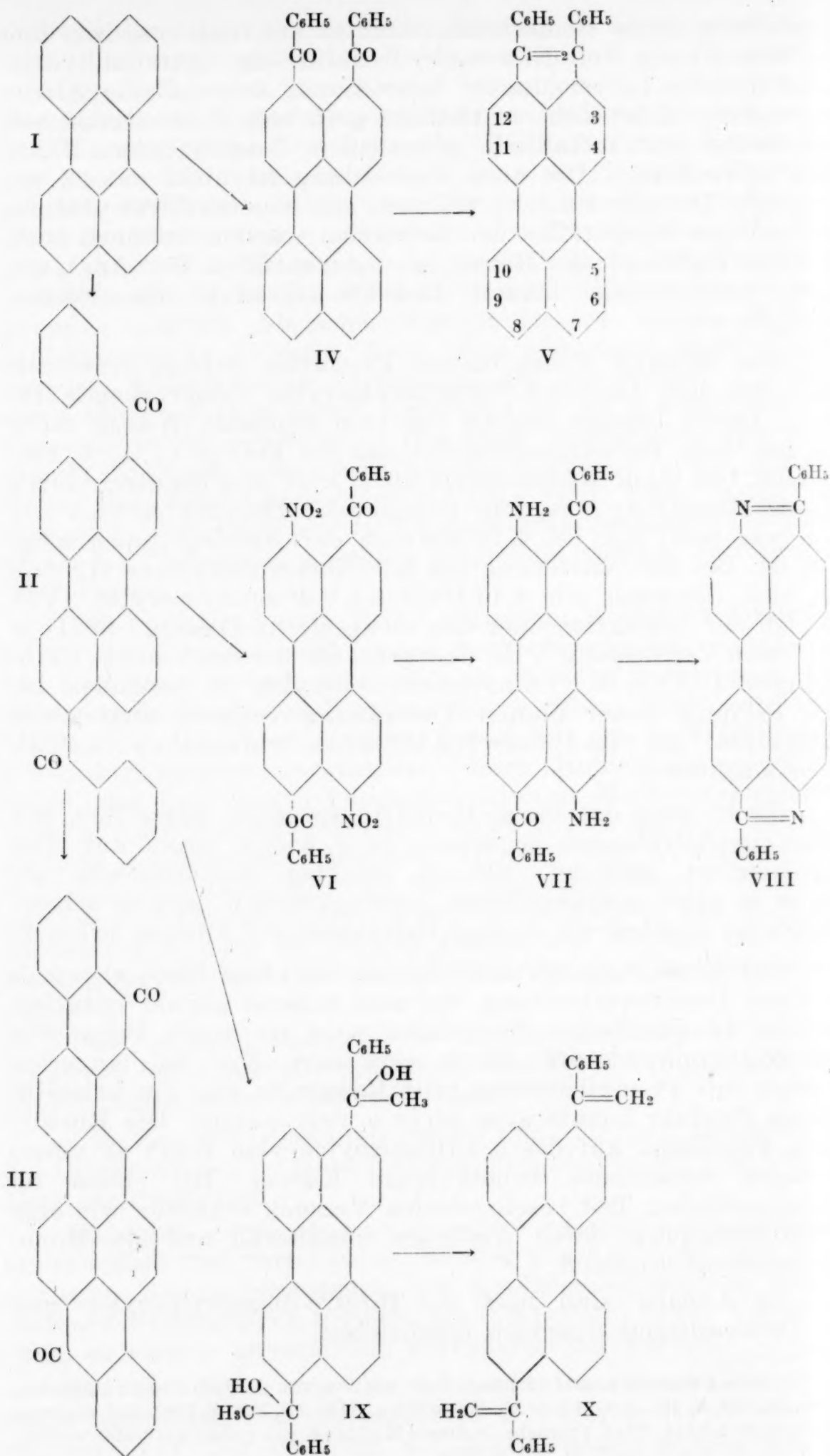
Kocht man das blaue Reduktionsprodukt kurze Zeit mit Brom in Nitrobenzol, so nimmt es 4 Atome Brom auf. Das Bromderivat scheidet sich in dunklen Nadelbüscheln ab. Da es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich ist, mußten wir es ohne Reinigung zur Analyse bringen.

Die Nitrierung des 3,4-Dibenzoylperylene führt ebenfalls zu einer Dinitroverbindung, die aber äußerst schwer reduzierbar ist. In alkalischer Suspension wird sie durch Behandeln mit Natriumhydrosulfit kaum verändert. Nur bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin tritt Reduktion ein, ein kristallisiertes Produkt konnte aber nicht erzielt werden. Die Einwirkung von Brom auf das 3,4-Dibenzoylperylene führt zu einem Gemisch verschieden bromhaltiger Körper. Bei einem im experimentellen Teil beschriebenen Versuch erhielten wir eine Bromverbindung, deren Analysen annähernd auf ein Mono-Bromderivat stimmen.

Im Anhang sind noch ein Dinitro-diazethylperylene und ein Dichlordiazethylperylene beschrieben.

³ Dieses Diamin müßte identisch sein mit dem von A. Pongratz (Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 228, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 1180) auf anderem Wege dargestellten. Über Versuche in dieser Richtung soll später berichtet werden.

⁴ R. Scholl, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2370.



Beschreibung der Versuche.

3,4-Dibenzoylperylene (IV).

4 g Aluminiumchlorid wurden in einem Erlenmeyerkolben mit aufgeschliffenem Chlorkalziumrohr in 50 g Benzoylchlorid gelöst. In die mit Wasser gekühlte Lösung wird ein fein verriebenes Gemenge von 6 g getrocknetem Perylen mit 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid anteilweise eingetragen. Beim Eintragen von größeren Portionen tritt manchmal unter Erwärmen und Salzsäureentwicklung heftige Reaktion ein. Zu starke Erwärmung ist durch gute Kühlung zu vermeiden. Die Lösung färbt sich schon beim Zusatz der ersten Anteile tief stahlblau. Nach Zusatz des gesamten Perylen-Aluminiumchlorid-Gemisches wird die Reaktionsmasse breiig und nimmt fast schwarze Farbe an. Dünne Schichten zeigen häufig sattgrüne Färbung.

Nach 20–24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erwärmt man noch 1 Stunde auf 60°, zersetzt mit Wasser und kocht zur Entfernung der Benzoesäure das Reaktionsprodukt mehrmals mit einer größeren Menge Wasser aus. Das erhaltene gelbbraune Pulver besteht aus einem Gemisch von 3,9-Dibenzoyl- und 3,4-Dibenzoylperylene.

Zur Entfernung der 3,9-Verbindung kocht man mit 300 cm³ Xylol aus, wobei das 3,9-Dibenzoylperylene in Lösung geht, das 3,4-Derivat aber größtenteils ungelöst bleibt. Man nutschts heiß und prüft den Filtrerrückstand auf seine Lösungs-farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Gibt eine kleine Probe eine stärker blautichige Lösung, so wird nochmals mit etwas Xylol aufgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand wird aus 60 cm³ Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält je nach der Kristallgröße gelbe bis braunrote Nadeln. Ausbeute 3–4 g. Fp. 329–330° (unkorr.). Die neue Verbindung löst sich in 1000 Teilen siedendem Eisessig, in 300 Teilen siedendem Xylol, in siedendem Nitrobenzol ist sie leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich grün, die Lösung zeigt prachtvolle, ganz außerordentlich starke, leuchtend blutrote Fluoreszenz.

Zur Analyse wurde die Verbindung mehrmals aus Xylol umkristallisiert.

4.170 mg Substanz gaben 13.53 mg CO₂ und 1.57 mg H₂O

4.555 mg " " 14.855 mg CO₂ " 1.75 mg H₂O

4.614 mg " " 15.02 mg CO₂ " 1.82 mg H₂O.

C₃₄H₂₀O₂. Ber.: C 88.65, H 4.39 %.

Gef.: C 88.49, 88.94, 88.78; H 4.21, 4.30, 4.41 %.

1,2-Diphenyl-azeperylen (V).

1 g 3,4-Dibenzoylperylene, 10 g amalgamierte Zinkspäne und 10 cm³ konzentrierte Salzsäure werden in 250 cm³ Eisessig am eingeschliffenen Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die anfänglich gelbliche Farbe der Lösung geht bald in ein tiefes

Dunkelgrün über, wird dann olivgrün und schließlich braun. Nach je einer halben Stunde fügt man 5 cm^3 konzentrierte Salzsäure zu. Nach $2\frac{1}{2}$ —3stündigem Kochen läßt man erkalten, dekantiert vom ungelösten Zink und filtriert. Der Filtrerrückstand besteht aus dunkelbraunen Kriställchen. Ausbeute 0.7 bis 0.8 g. Die Verbindung ist in siedendem Nitrobenzol sehr leicht löslich, in siedendem Xylol und Eisessig leicht löslich, in Alkohol schwer löslich. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist grün mit roter Fluoreszenz.

Zur Analyse wurde mehrmals aus siedendem Xylol umkristallisiert. Violett schimmernde, dunkelbraunrote Blättchen. Fp. $315\text{--}316^\circ$ (unk.).

4.043 mg Substanz gaben 14.11 mg CO_2 und $1.79\text{ mg H}_2\text{O}$
 4.055 mg " " 14.15 mg CO_2 " $1.78\text{ mg H}_2\text{O}$.
 $\text{C}_{34}\text{H}_{20}$. Ber.: C 95.29, H 4.71%.
 Gef.: C 95.18, 95.17; H 4.95, 4.91%.

Einwirkung von Brom auf 3,4-Dibenzoylperylene.

Eine Lösung von 0.3 g 3,4-Dibenzoylperylene in 500 cm^3 Eisessig wird mit einer Spur Eisenchlorid und etwas Jod versetzt und 1 Stunde mit 0.8 cm^3 Brom gekocht. Nach 24stündigem Stehen wurden die ausgeschiedenen, gelben Kriställchen abfiltriert und der Filtrerrückstand mehrmals aus Xylol umkristallisiert. Gelbe Blättchen. Der Schmelzpunkt ist unscharf, er liegt bei etwa $326\text{--}330^\circ$. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefgrün mit schwach roter Fluoreszenz. Die Substanz ist jedenfalls kein ganz einheitlicher Körper.

3.995 mg Substanz gaben 11.150 mg CO_2 und $1.30\text{ mg H}_2\text{O}$
 7.772 mg " " 2.684 mg AgBr .
 $\text{C}_{34}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$. Ber.: C 75.69, H 3.55, Br 14.82%.
 Gef.: C 76.12, H 3.64, Br 14.70%.

4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylene (VI).

4 g 3,9-Dibenzoylperylene werden mit 1.8 g Kaliumnitrat fein verrieben und in 300 cm^3 Eisessig suspendiert. Unter Rühren und Erwärmen am siedenden Wasserbade läßt man im Verlaufe von 20 Minuten eine Lösung von 1 cm^3 Schwefelsäure in 100 cm^3 Eisessig zutropfen. Schon in den ersten 10 Minuten färbt sich das Reaktionsgemisch rot. Nach Beendigung des Zutropfens erwärmt man noch 40 Minuten, läßt erkalten und filtriert. Der Filtrerrückstand, ein leuchtend rotes Produkt, wird gut mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute 2.1 g.

Zur Reinigung wird die Substanz zunächst mit 120 cm^3 Xylol ausgekocht, um etwa unverändertes Dibenzoylperylene in Lösung zu bringen. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man die Verbindung in roten Nadeln. Die Substanz löst sich in den tiefer siedenden Mitteln wenig, schwer in heißem Xylol, dagegen leicht in siedendem Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Nitroprodukt in der Kälte weinrot; beim Stehen wird die Lösung rasch dunkler und färbt sich schmutzigolivengrün. Beim Erwärmen schlägt die Farbe in ein reines Grün um.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde mehrmals aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert, wobei zu bemerken ist, daß oft starke Kristallisationsverzögerung eintritt.

4·257 mg Substanz gaben 11·565 mg CO₂ und 1·30 mg H₂O
 5·688 mg " " 0·281 cm³ N, $p = 719$ mm, $t = 24^{\circ}$.
 C₃₄H₁₈O₆N₂. Ber.: C 74·16, H 3·30, N 5·09%.
 Gef.: C 74·10, H 3·42, N 5·37%.

Reduktion des 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoyl- perylens zur Verbindung VIII.

3 g gepulvertes und mit etwas Alkohol befeuchtetes 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylene werden in 600 cm³ 5%iger Natronlauge suspendiert und mit 18 g Natriumhydrosulfit auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch färbt sich rasch dunkelblau, die Flüssigkeit nimmt nach einiger Zeit braunrote Fluoreszenz an. Nach einstündigem Erwärmen wird filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser und mit Alkohol gewaschen. Dunkles, blaues Pulver. Ausbeute 2·4 g. Zur Reinigung wurde mehrmals aus der 100fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Dunkle, grün metallisch glänzende Nadeln mit violettblauem Strich. Ausbeute an reiner Verbindung 1·2—1·4 g. Die neue Verbindung ist in siedendem Xylol mit rotvioletter Farbe löslich, leichter in siedendem Nitrobenzol mit der gleichen Farbe, schwer löslich mit tiefblauer Farbe in siedendem Eisessig. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist ebenfalls tiefblau.

4·163 mg Substanz gaben 13·68 mg CO₂ und 1·54 mg H₂O
 3·775 mg " " 12·40 mg CO₂ " 1·23 mg H₂O
 4·465 mg " " 14·65 mg CO₂ " 1·69 mg H₂O
 4·762 mg " " 15·65 mg CO₂ " 1·65 mg H₂O
 3·765 mg " " 0·220 cm³ N, $p = 717$, $t = 17^{\circ}$
 7·295 mg " " 0·416 cm³ N, $p = 734$, $t = 20^{\circ}$.
 C₃₄H₁₈N₂. Ber.: C 89·84, H 3·99, N 6·17%.
 Gef.: C 89·62, 89·58; H 4·14, 3·64; N 6·49, 6·41%.
 C 89·48, 89·63; H 4·23, 3·88%.

Auch die saure Reduktion des 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylens mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Eisessig führt zum blauen Produkt, jedoch ist die Reindarstellung viel schwieriger.

Bromierung des blauen Reduktions- produktes VIII.

0·35 g des blauen Reduktionsproduktes wurden in 50 cm³ siedendem Nitrobenzol gelöst, die Lösung auf die Temperatur des siedenden Wasserbades abgekühlt und 0·28 g Brom, in 14 cm³ Nitrobenzol gelöst, zugefügt. Die ursprünglich violette Lösungsfarbe geht in Blau mit schwach dunkelgrüner Fluoreszenz über. Man filtriert nun von den ausgeschiedenen dunklen Nadelbüscheln und wäscht mit Alkohol. Da die Analyse dieses Produktes nur einen geringen Bromgehalt ergab, wurde es nochmals mit 0·4 g Brom in 20 cm³ siedendem Nitrobenzol kurz behandelt. Man erhält auf diesem Wege dunkle, derbe, unregelmäßig ausgebildete Kristalle. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln sehr schwer löslich, sie mußte ohne weitere Reinigung analysiert werden. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist blau.

4.17 mg Substanz gaben 8.00 mg CO₂ und 0.96 mg H₂O

6.07 mg " " 5.730 mg AgBr.

C₃₄H₁₈N₃Br₄. Ber.: C 52.72, H 2.34, Br 41.31 %.

Gef.: C 52.32, H 2.58, Br 40.17 %.

? - Dinitro-3,4-dibenzoylperylene.

0.5 g 3,4-Dibenzoylperylene werden mit 0.22 g Kaliumnitrat fein verrieben und das Gemenge in 50 cm³ Eisessig suspendiert. Man erwärmt am siedenden Wasserbade und läßt unter Schütteln eine Mischung von 30 cm³ Eisessig und 0.2 g konzentrierte Schwefelsäure zutropfen. Die Lösung färbt sich rasch rot, es zeigen sich bald kleine, rote Kriställchen, die sich zu roten Nadeln formen und wollige Ballen bilden. Zutropfdauer 45 Minuten. Nach Beendigung des Zutropfens erwärmt man noch 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade, filtriert und wäscht das leuchtend rote Produkt mit viel heißem Wasser aus. Rohausbeute 0.4 g. Zur Reinigung kristallisiert man aus der etwa 125fachen Menge Eisessig oder aus Xylol um. Rote Nadeln. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist saftgrün. Die neue Verbindung ist leicht löslich in Nitrobenzol. Aus der nitrobenzolischen Lösung kristallisiert sie meist erst nach Zusatz von Alkohol in roten Kristallen aus. Aus Xylol erhält man den Nitrokörper in braunen Blättchen.

3.631 mg Substanz gaben 9.90 mg CO₂ und 1.02 mg H₂O

3.90 mg " " 10.62 mg CO₂ " 1.03 mg H₂O

8.360 mg " " 0.355 cm³ N, $p = 725$, $t = 17^{\circ}$

7.510 mg " " 0.314 cm³ N, $p = 739$, $t = 20^{\circ}$.

C₃₄H₁₈O₆N₂. Ber.: C 74.16, H 3.30, N 5.09 %.

Gef.: C 74.38, 74.28; H 3.14, 2.95; N 4.77, 4.74 %.

Darstellung der Verbindung IX. (Nach Versuchen von W. Blank.)

Zu einer Methylmagnesiumjodidlösung, dargestellt aus 2.4 g Magnesiumspäne, 15 g Jodmethyl und 50 cm³ wasserfreiem Äther, läßt man eine Suspension von 1 g 3,9-Dibenzoylperylene in 40 cm³ Äther fließen. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich zunächst dunkelgrün, dann blaugrün, das Dibenzoylperylene geht in Lösung, es bleibt nur ein geringer rötlichgelb gefärbter Bodensatz. Zur Beendigung der Reaktion kocht man 1 Stunde unter Rückfluß. Dann trennt man durch Dekantieren vom ungelösten Anteil, der hauptsächlich aus unverändertem Dibenzoylperylene besteht, und zersetzt die ätherische Lösung durch Zufügen von Eiswasser und verdünnter Salzsäure. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Man trennt im Scheidetrichter, schüttelt den wässrigen Teil mehrmals mit Äther aus, wodurch das ausgefallene Produkt als Suspension in den Äther geht. Dann filtriert man die ätherische Lösung

und wäscht den Rückstand mit Wasser. Das gelbe Produkt wird zur Reinigung aus Azeton umkristallisiert. Beim Zufügen von Wasser zur siedenden Azetonlösung bis zum Eintritt einer deutlichen Trübung scheidet sich die Verbindung in hellgelben Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt die neue Verbindung konstant bei 277° (unk.) Sie ist in siedendem Alkohol schwer löslich, löslich in siedendem Azeton und Benzol. Die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen blaugrüne Fluoreszenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das neue Produkt mit tiefgrüner Farbe.

4.136 mg Substanz gaben 13.31 mg CO_2 und 2.14 mg H_2O

4.017 mg " " 12.92 mg CO_2 " 2.17 mg H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Ber.: C 87.77, H 5.73%.

Gef.: C 87.76, 87.72; H 5.79, 6.04%.

Kohlenwasserstoff X.

(Nach Versuchen von W. Blank.)

Kocht man den ditertiären Alkohol (IX) mit Eisessig, so geht er mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung gelbe glänzende Blättchen ab. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei $257-258^{\circ}$ (unk.). Der Kohlenwasserstoff ist in siedendem Alkohol schwer löslich, in siedendem Azeton ziemlich schwer löslich, leicht löslich in siedendem Chloroform und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich bei schwachem Erwärmen mit tief gelblichgrüner Farbe.

3.837 mg Substanz gaben 13.280 mg CO_2 und 1.88 mg H_2O

3.528 mg " " 12.230 mg CO_2 " 1.76 mg H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}$. Ber.: C 94.70, H 5.30%.

Gef.: C 94.39, 94.54; H 5.48, 5.58%.

? - Dinitro-3,9-diazethylperylene.

2.6 g Diazethylperylene⁵ wurden mit 2.6 g Kaliumnitrat verrieben und in 100 cm^3 Eisessig auf dem siedendem Wasserbade erwärmt. Unter Rühren läßt man in die Flüssigkeit eine Mischung von 50 cm^3 Eisessig und 2 cm^3 Schwefelsäure im Verlaufe von 30 Minuten zutropfen. Dann erwärmt man noch 1 Stunde unter Rühren, filtriert nach dem Erkalten und wäscht den roten Filtrerrückstand mit heißem Wasser. Ausbeute an Rohprodukt 2.3 g.

Zur Entfernung leicht löslicher Verunreinigungen extrahiert man in der Hülse 3—4 Stunden lang mit siedendem Azeton. Der Hülsenrückstand wird zur Reinigung aus 25 cm^3 Nitrobenzol (Lösungsfarbe rot) umkristallisiert. Rote Nadeln. Die Verbindung löst sich ziemlich gut in siedendem Xylol,

⁵ A. Pongratz, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 589, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 589.

schwer in siedendem Eisessig, leicht in kochendem Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelfarbe ist tiefgrün.

Zur Analyse wurde die Nitroverbindung mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Zu bemerken ist, daß die Stickstoffbestimmungen nach dem Mikro-Dumas-Verfahren⁶ zu tief ausfallen, nach dem Mikro-Kjeldal-Verfahren⁷ erhält man aber mit den berechneten übereinstimmende Werte.

4·018 mg Substanz gaben 9·96 mg CO₂ und 1·18 mg H₂O

4·656 mg " verbrauchten 2·30 cm³ n/100 HCl

4·592 mg " " 2·20 cm³ n/100 HCl.

C₂₄H₁₄N₂O₆. Ber.: C 67·59, H 3·31, N 6·57%.

Gef.: C 67·60, H 3·28, N 6·92, 6·71%.

Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Eisessig oder in alkalischer Suspension mit Natriumhydrosulfit erleidet die Verbindung eine Veränderung, ein kristallisiertes Produkt konnten wir aber bisher nicht erzielen.

? - Di - (chlorazethyl) - perylen.

(Nach Versuchen von H. Kolmayr.)

Zu einer Suspension von 5 g fein gepulvertem Perylen in 80 cm³ Schwefelkohlenstoff fügt man in kleinen Anteilen eine Lösung von 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 9 g Chlorazethylchlorid zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich violett mit tiefgrüner Fluoreszenz. Man läßt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung stehen (etwa 24 Stunden), zersetzt mit Eiswasser und saugt das Reaktionsprodukt ab. Der Rückstand wird mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen. Braunes Pulver. Zur Reinigung kristallisiert man zunächst aus einem Nitrobenzol-Xylol-Gemisch (2:1), dann mehrere Male aus siedendem Nitrobenzol um. Braune, derbe, grün metallisch glänzende Nadeln, fast unlöslich in den nieder siedenden Lösungsmitteln, löslich in siedendem Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blau, beim Erhitzen tritt rote Fluoreszenz auf, die Lösungsfarbe wird grünblau.

3·907 mg Substanz gaben 10·145 mg CO₂ und 1·295 mg H₂O

4·11 mg " " 10·70 mg CO₂ " 1·40 mg H₂O

8·432 mg " " 5·92 mg AgCl

7·701 mg " " 5·405 mg AgCl.

C₂₄H₁₄O₂Cl₂. Ber.: C 71·12, H 3·48, Cl 17·50%.

Gef.: C 70·83, 70·98; H 3·70, 3·81; Cl 17·37, 17·36%.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn D. W. Hauser ausgeführt.

⁶ Fr. Pregl, Die quantitative organ. Mikroanalyse, III. Aufl., Berlin, S. 90 ff.

⁷ a. a. O., S. 120 ff.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXI. Mitteilung)

Von

Alfred Pongratz

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

In einer früheren Mitteilung¹ habe ich gemeinsam mit F. Griengl eine Reihe von Perylenderivaten hinsichtlich ihrer Verbrennungswärmen untersucht und unter anderem gefunden, daß der Wert der homologen Differenz CH_2 bei zwei verschiedenen Meßreihen große Schwankungen zeigte².

Die Inkonstanz der Werte der homologen Differenz ist von einer Größenordnung, die weit außerhalb der Meßfehler liegt; es müssen also konstitutive Einflüsse für diese Erscheinung in Betracht kommen, d. h. in den untersuchten Diazyl- und Diaroylperylenen nehmen die Reste wohl nicht immer dieselben Stellen ein. Vom Dibenzoylperylen (F. P. 293°, dargestellt nach Friedel-Crafts aus Perylen und Benzoylchlorid) wissen wir mit Sicherheit, daß die Benzoyle die Stellen 3, 9 = 4, 10 einnehmen³. Das kalorimetrisch untersuchte Di-*o*-toluylperylen ist ebenfalls durch Kondensation von Perylen mit *o*-Toluylsäurechlorid nach Friedel-Crafts gewonnen worden. Die Anschauung, daß das Schwanken des Wertes der homologen Differenz auf konstitutive Einflüsse zurückzuführen ist, gewinnt durch die Tatsache, daß keines der aus Perylen und den Toluylsäurechloriden synthetisierten *o*-, *m*- und *p*-Ditoluylperylene hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit dem aus Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid und Toluol erhaltenen 3, 9-Ditoluylperylen übereinstimmen, an Boden.

Das bei der Kondensation von Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid und Benzol erhaltene Dibenzoylperylen ist identisch mit dem bekannten 3, 9-Dibenzoylperylen; man kann demnach wohl mit Sicherheit schließen, daß auch die entsprechende Synthese mit Toluol zu einem 3, 9-Ditoluylperylen führt, wobei allerdings die Frage nach der Stellung der Methylgruppen zum Karbonyl unbeantwortet bleibt⁴.

¹ Monatsh. Chem. 53/54, Wegscheider-Festschrift 1929, S. 256, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Suppl. 1929, S. 256. ² Die Differenz der Verbrennungswerte beträgt:

zwischen Diazetyl- und Dipropionylperylen 2 149·5 K_{cal} .

„ Dipropionyl- und Dibutyrylperylen 2 157·9 K_{cal} .

„ 3, 9-Dibenzoyl- und Di-*o*-Toluylperylen 2 167·5 K_{cal} .

Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323. ⁴ XXIV. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 7, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 175.

Die Möglichkeit des Eintrittes von Aroylen bei der Darstellung von Perylendiketonen nach der Friedel-Crafts-Reaktion aus Perylen und Aroylchloriden in anderer Weise als in 3,9=4,10-Stellung, ist durch die Untersuchungen von A. Zinke⁵ und O. Benndorf am Beispiel des Dibenzoylperylens erwiesen worden. Dieser Befund zeigt, daß bei der Darstellung der Diazylperylene der Reaktionsverlauf kein einheitlicher ist. Es ist deshalb fraglich, ob die Azygruppen in diesen Verbindungen immer die 3,9-Stellen einnehmen, woraus sich eine Erklärung für die Inkonstanz des Wertes der homologen Differenz für diese Reihe ergibt.

Verwendet man aber für die Ketonsynthese nach Friedel-Crafts beispielsweise 3,9-Dichlorperylen, so treten die Säurereste nach den bisherigen Erfahrungen ausnahmslos in die noch unbesetzten peri-Stellen ein, wie dies aus der Umformung derselben in Derivate des Isoviolanthrons⁶ bzw. in peri-Ringsysteme des Perylens, die sich zu 3,9—4,10-Perylentetrakarbonsäure⁷ abbauen lassen, mit voller Klarheit hervorgeht.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen zeigen Substituenten die Tendenz, peri-Stellen zu besetzen, wobei zu sagen ist, daß bei Biderivaten drei mögliche isomere Verbindungen vorauszusehen sind: 3,4-, 3,9-, 3,10-Diazylperylene, von welchen bisher am besten die 3,9-Derivate studiert sind.

In der Perylendikarbonsäure bzw. ihrem Chlorid besitzen wir eine Basis zum Aufbau von Ketonen, weiters von Aniliden, Estern usw., mit 3,9-Stellung der Substituenten, und von Versuchen in dieser Richtung soll nun die Rede sein.

Es ist schon oben angedeutet worden, daß von den drei Ditoluylperylenen, aus Perylen und den drei Toluylsäurechloriden gewonnen, keines hinsichtlich seiner Eigenschaften mit dem aus Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid und Toluol aufgebauten 3,9-Ditoluylperylen übereinstimmt. Kondensation des Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorides mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol führte zu gut kristallisierten Verbindungen, deren Schmelzpunkte eine von der *o*- zur *p*-Verbindung fallende Reihe bilden.

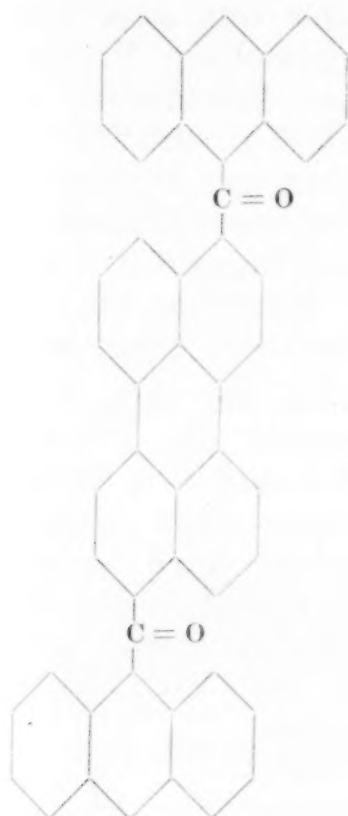
Wie ich schon in einer früheren Arbeit zeigen konnte, gelingt es auch, Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit Naphthalin zu 3,9-Dinaphthoylperylen⁸ zu kondensieren. Die Kondensationen von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit kondensierten Ringsystemen finden im Rahmen dieser Arbeit ihre Fortsetzung. Das Säurechlorid liefert mit Anthrazen und Phenanthren nach der Reaktion von Friedel-Crafts Di-

⁵ XXX. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“ im Erscheinen.

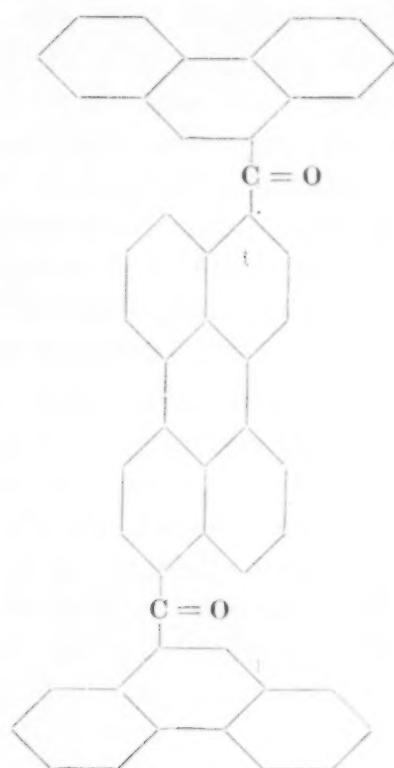
⁶ VIII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 330. ⁷ XVIII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 563.

⁸ Siehe S. 4.

ketone, u. zw. reagieren in beiden Fällen beide Säurechloridgruppen, so daß auf diese Weise Verbindungen mit beträchtlichem Molekulargewicht gewonnen werden. Anthrazen reagiert mit großer Wahrscheinlichkeit an den meso-Stellen, beim Phenanthren dürfte die Verknüpfung mit dem Perylenkern durch die Stellen 9 oder 10 erfolgen. Die beiden Verbindungen dürften demnach den Formeln (I) und (II) entsprechen.



I.



II.

Mit Anilin und seinen Derivaten erzielt man glatte Umsetzungen zu Aniliden; zur Bildung genügt einfaches Erhitzen des Säurechlorides mit dem Amin. Sie sind gelb gefärbte kristallisierte Verbindungen.

Behandelt man 3,9-Dikarbonsäuredianilid in siedendem Nitrobenzol mit Bleisuperoxyd, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der Reaktionsflüssigkeit rotbraune Nadelchen ab. Die durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigte Verbindung gibt Analysenwerte, die im großen und ganzen auf das Anilid stimmen. Die verhältnismäßig tiefe Farbe der Verbindung deutet jedoch darauf hin, daß eine Veränderung im Molekül stattgefunden hat.

Um aus den Werten der Elementaranalysen einen einwandfreien Schluß ziehen zu können, wurde das aus *o*-Chloranilin gewonnene Anilid ebenfalls auf die beschriebene Weise mit Bleisuperoxyd behandelt, und da zeigte sich, daß äußerlich ein ganz ähnlicher Verlauf festzustellen ist; doch enthielt das

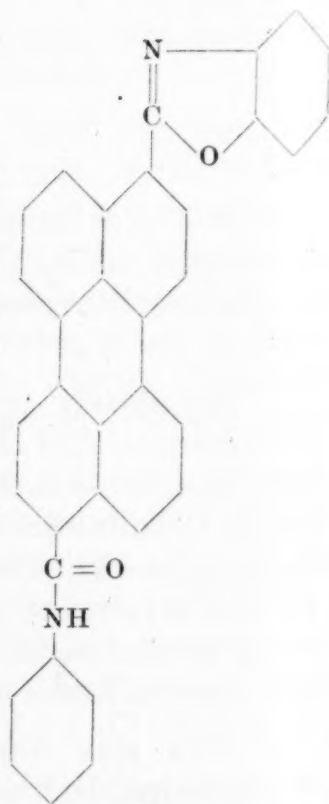
Oxydationsprodukt nur mehr ein Chloratom und außerdem müssen, wie aus den Ergebnissen der Elementaranalyse zu schließen ist, noch zwei Atome Sauerstoff eingetreten sein.

Das aus *N*-Monomethylanilin und dem Chlorid der Perylen-dikarbonsäure darstellbare *N-N'*-di-Methylperylendikarbonsäureanilid wird durch Bleisuperoxyd in siedendem Nitrobenzol nicht verändert, ein Beweis, daß für den Eintritt der Reaktion die intakte Gruppierung — CO—NH — erforderlich ist.

Ein Schluß auf die Konstitution der aus dem Dianilid durch Oxydation mit Bleisuperoxyd dargestellten Verbindung läßt sich aber aus dem Verlauf analoger Reaktionen in der Anthrachinonreihe ziehen. Nach dem D. R. P. 286.093⁹ geben Azylaminoanthrachinone bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in Eisessig oder Salpetersäure in Nitrobenzol Oxazolverbindungen der Anthrachinonreihe. Der Oxazolringschluß tritt beim 1,4-Dibenzoyldiaminoanthrachinon nur einseitig ein, indem offenbar die Säureimidgruppe in der Enolform reagiert.

Analog dürfte sich auch der Prozeß bei dem Perylen-dikarbonsäuredianilid abspielen. Daß hierbei die Verbindung in der Enolform reagiert, zeigt die Tatsache, daß *N-N'*-Dimethylperylendikarbonsäureanilid durch Bleisuperoxyd unter den angegebenen Bedingungen nicht verändert wird. Allerdings muß der Oxazolringschluß in diesem Falle zwischen dem Benzolkern der Anilidogruppe und dem Karbonylsauerstoff erfolgen. Der Oxazolring ist demnach nicht an den Perylenkomplex kondensiert; ob der Ringschluß an beiden Substituenten oder nur an einem erfolgt, kann aus den Analysenergebnissen nicht gefolgert werden. In Analogie zu den Versuchen in der Anthrachinonreihe möchte ich annehmen, daß der Ringschluß einseitig erfolgt, um so mehr, als sich die Verbindung durch Schwefelsäure leicht zu einer Säure, die auch Sulfogruppen enthält, verseifen läßt; dem Oxydationsprodukt kommt demnach wahrscheinlich Formel (III) zu.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß Aminoanthrachinone sowie Diaminoperylenchinon¹⁰ mit dem Chlorid der Perylen-3,9-dikarbonsäure Kondensationsprodukte liefern, die gelbe bis braune Küpenfarbstoffe sind. So erhält man bei der Kondensation mit β -Aminoanthrachinon einen aus Nitrobenzol und Chinolin in braunen Nadeln kristallisierenden, Baumwolle goldgelb färbenden Küpenfarbstoff (IV).

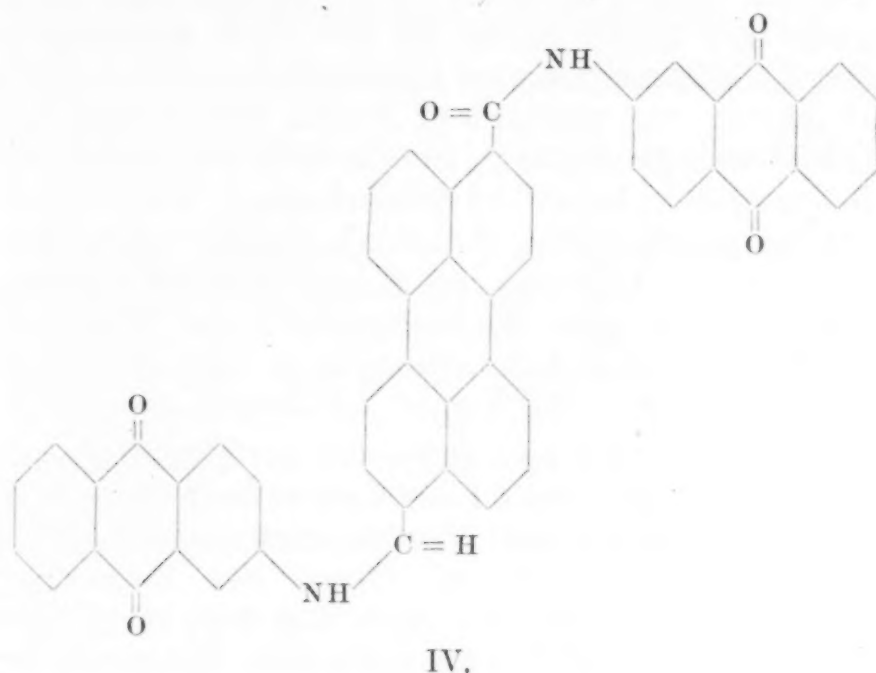


III.

⁹ Friedlaender, Bd. XII, S. 456.

¹⁰ Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 365.

Der verhältnismäßig glatte Verlauf der Ketonsynthesen nach Friedel-Crafts mit dem Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid bestimmte mich zu versuchen, von der Säure, ihrem Chlorid oder Ester ausgehend, zu Dihalogensubstitutionspro-



dukten zu gelangen, diese über das Chlorid mit Hilfe von Benzol in ein Dibenzoyldihalogenperylen umzuformen und das zu erwartende Dibenzoyldihalogenperylen mit dem schon früher von A. Zinke¹¹ und seinen Schülern gewonnene 3,9-Dibenzoyl-4,10-dihalogenperylen zu vergleichen.

Es sei vorweggenommen, daß dieses Arbeitsziel nicht erreicht wurde, denn es gelang nicht, auf dem angedeuteten Wege ein Dibenzoyldibromperylen (das Arbeiten mit Brom gestaltete sich bequemer) darzustellen. Ein Stellungsbeweis wäre leicht durchführbar gewesen, da bei gleicher Stellung der Benzoyl- und Bromatome, wie in der bekannten, von A. Zinke¹² und Mitarbeitern seinerzeit synthetisierten Verbindung, die Kondensation mit Kaliumhydroxyd in Anilin, zu Isoviolanthron geführt hätte. Es konnte wohl eine Monobrom-3,9-dikarbonsäure gewonnen werden, doch trat bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zwecks Überführung der bromierten Säure in das bromierte Chlorid bzw. bei der Reinigung durch Umkristallisieren aus Benzoylchlorid stets Dehalogenierung ein, wobei das Chlorid der 3,9-Dikarbonsäure zurückerhalten wurde.

Ebenso mißglückte der Versuch, aus dem Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid durch Einwirkung von Brom das gesuchte Dibromdikarbonsäurechlorid zu isolieren, wenn auch primär

¹¹ VII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323. ¹² IX. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“ Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 799

an der Bromwasserstoffentwicklung eine Reaktion festgestellt werden konnte. Es scheint auch in diesem Falle der Hinzutritt organischer Lösungsmittel Dehalogenierung bewirkt zu haben.

Behandelt man jedoch den Diäthylester der Perylen-3,9-dikarbonsäure mit Brom, so erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylol einen bei 248—250° schmelzenden Dibromperylen-3,9-dikarbonsäurediäthylester; schon kurz dauernde Einwirkung von siedendem Anilin war hinreichend, eine vollständige Dehalogenierung herbeizuführen, wobei Perylen-3,9-dikarbonsäurediäthylester zurückerhalten wurde; allerdings in einer bisher unerreichten Reinheit, welche auch durch eine nicht unwesentliche Differenz des Schmelzpunktes dieses Esters (275—276°) gegenüber dem Schmelzpunkte des früher aus dem Silbersalz der Perylen-3,9-dikarbonsäure und Äthyljodid dargestellten Esters¹³ (264—265°) zum Ausdruck kommt.

Die bisher beschriebenen Versuche der Bromierung wurden stets so ausgeführt, daß die zu bromierende Substanz ohne Zuhilfenahme eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels mit der zirka theoretisch notwendigen Menge Brom bei Raumtemperatur versetzt wurde. Bromiert man in Gegenwart von Nitrobenzol in der Siedehitze, so erhält man ebenfalls Monobromperylen-3,9-dikarbonsäure; verestert man die erhaltene Verbindung, indem man auf das Silbersalz Äthyljodid einwirken läßt, so erhält man halogenfreien Perylen-3,9-dikarbonsäurediäthylester. Arbeitet man in schwefelsaurer Lösung bei Raumtemperatur, so erhält man stets Tetrabromperylen-3,9-dikarbonsäure, die in diesem Zusammenhang weniger Interesse verdient.

Hinsichtlich der Chlorierung ist zu bemerken, daß es nicht leicht gelingt, aus der Perylendikarbonsäure niedere Chlorierungsstufen zu isolieren; auch bei intensiverer Einwirkung scheint der Verlauf nicht ganz einheitlich zu sein.

Faßt man das Ergebnis der Untersuchungen über das Verhalten der Perylen-3,9-dikarbonsäure gegen Halogen zusammen, so kann man sagen, daß die Karboxyle benachbarte Halogenatome sehr beweglich machen; eine Folge der großen Beweglichkeit ist die Leichtigkeit, mit der Halogen aus dem Perylenkern entfernt und durch Wasserstoff ersetzt wird.

Ganz analog verlieren auch nach Beobachtungen von K. Funke¹⁴ und H. Wolf Dihalogendiaminoperylené durch Behandeln mit basischen Lösungsmitteln sehr leicht ihr Halogen. Im Gegensatz dazu sind die Halogendinitroverbindungen stabil.

Es sei noch erwähnt, daß Perylen-3,9-dikarbonsäure zwei Moleküle Kohlendioxyd abspaltet, bei gleichzeitigem Übergang

¹³ XIII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 585, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 585. ¹⁴ XXIII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 169.

in Perylen, wenn man sie mit Chinolin bei Gegenwart von Kupfercyanür einige Zeit kocht. Bromierte Dikarbonsäure liefert dabei ebenfalls Perylen.

Beschreibung der Versuche.

Nach Versuchen von Andrij Halabarda.

Einwirkung von *m*-Toluylsäurechlorid auf Perylen.

1 g fein pulverisiertes Perylen wird mit 3 cm³ *m*-Toluylsäurechlorid und 0.4 g pulverisiertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Der Eintritt der Reaktion ist an der reichlichen Entwicklung von Chlorwasserstoff und am Farbenumschlag von Braun nach Violettblau zu erkennen. Man beendet nach einer halben Stunde, indem man mit 25 cm³ Wasser unter guter Kühlung zersetzt und das gelbbraun gefärbte Rohprodukt filtriert. Nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung nach dem Trocknen aus der 100fachen Menge Xylol, worin sie sich mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz löst, sechsmal umkristallisiert. Man erhält sie so in Form von gelben wetzsteinförmigen Kristallen, die bei 248—250° schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit violettblauer Farbe.

3.876 mg Substanz gaben 12.620 mg CO₂ und 1.730 mg H₂O
4.074 mg " " 13.270 mg CO₂ " 1.870 mg H₂O.

C₃₆H₂₄O₂. Ber.: C 88.49, H 4.96%.
Gef.: C 88.80, 88.83, H 5.00, 5.13%.

Einwirkung von *p*-Toluylsäurechlorid auf Perylen.

1 g fein pulverisiertes Perylen wird mit 3 cm³ *p*-Toluylsäurechlorid und 0.4 g pulverisiertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt; der Verlauf der Reaktion gleicht sehr dem der im Beispiel der Einwirkung von *m*-Toluylsäurechlorid auf Perylen beschriebenen. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt wird aus der 80fachen Menge Xylol, worin es sich mit orangeroter Farbe löst, umkristallisiert; die in gelbbraunen Kristallen erhaltene Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich grüner Farbe und roter Fluoreszenz. Nach siebenmaligem Umkristallisieren schmilzt sie bei 340—341°. An- oder Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff bei dem Versuche hat auf den Verlauf keinen Einfluß.

4.259 mg Substanz gaben 13.905 mg CO₂ und 1.820 mg H₂O
4.313 mg " " 13.985 mg CO₂ " 1.921 mg H₂O.

C₃₆H₂₄O₂. Ber.: C 88.49, H 4.96%.
Gef.: C 88.30, 88.43, H 4.75, 5.03%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit *o*-Xylol.

0.3 g pulverisiertes Säurechlorid werden mit 6 cm³ *o*-Xylol und 0.6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid zusammengebracht; unter Abgabe reichlicher Mengen Chlorwasserstoff geht die anfangs braune Farbe des Gemisches über Blau, Violettblau in Violett über. Innerhalb einer Stunde ist die Reaktion beendet und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Xylols wird der Rückstand unter guter Kühlung mit 25 cm³ Wasser zersetzt und das ausgeflockte, gelb gefärbte Rohprodukt am Filter gesammelt, mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak gewaschen (zwecks Entfernung von Perylen-3,9-dikarbonsäure). Ausbeute 0.35 g. Die Substanz ist leicht löslich in Xylol und für die Reindarstellung kristallisiert man sie siebenmal aus der 120fachen Menge dieses um und erhält sie so in Form orangegelber quadratischer Blättchen, die bei 270—273° schmelzen. In konz. Schwefelsäure ist die Verbindung mit violettblauer Farbe löslich.

4.380 mg Substanz gaben 14.160 mg CO₂ und 2.030 mg H₂O

4.028 mg " " 13.040 mg CO₂ " 1.820 mg H₂O.

C₃₈H₂₈O₂. Ber.: C 88.33%, H 5.47%.

Gef.: C 88.17, 88.29, H 5.18, 5.05%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit *m*-Xylol.

0.3 g Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid und 6 cm³ *m*-Xylol werden mit 0.6 g pulverisiertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Der Reaktionsverlauf ist ähnlich wie der im vorhergehenden Versuche, nach eine Stunde dauernder Einwirkung ist der Prozeß beendet. Auf die übliche Weise aufgearbeitet, erhält man das gelbbraun gefärbte Rohprodukt in einer Menge von 0.4 g. Zwecks Reinigung kristallisiert man fünfmal aus der 150fachen Menge Xylol um, wobei die Verbindung in Form quadratischer gelber Blättchen erhalten wird, die konstant bei 262—264° schmelzen. In Benzol, Toluol, Xylol löst sie sich mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe in dünner Schichte blau, in dicker Schichte violettblau.

4.000 mg Substanz gaben 12.930 mg CO₂ und 1.850 mg H₂O

4.380 mg " " 14.180 mg CO₂ " 2.100 mg H₂O.

C₃₈H₂₈O₂. Ber.: C 88.33, H 5.47%.

Gef.: C 88.16, 88.30, H 5.17, 5.36%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit *p*-Xylol.

Für die Gewinnung dieser Verbindung eignen sich die Vorschriften, wie sie bei den Versuchen mit *o*- und *m*-Xylol wieder-

gegeben sind, und man erhält auf diese Weise aus 0.3 g Perylen-dikarbonsäurechlorid 0.3 g Rohprodukt. Die im Rohzustande gelbbraun gefärbte Verbindung löst sich in der 150fachen Menge Xylol mit braunroter Farbe auf und kristallisiert beim Erkalten in Form von braunroten spießigen Nadeln aus; nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt die Verbindung bei 247—249° konst. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schichte blau, in dicker Schichte grünstichig blau.

3.815 mg Substanz gaben 12.340 mg CO₂ und 1.730 mg H₂O

4.490 mg " " 15.550 mg CO₂ " 2.040 mg H₂O.

C₃₈H₂₈O₂. Ber.: 88.33, H 5.47%.

Gef.: 88.23, 88.14, H 5.07, 5.08%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit Anthrazen.

Man bereitet eine Lösung von 0.9 g Anthrazen in 20 g Schwefelkohlenstoff, schlämmt darin 0.3 g pulverisiertes Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid auf und fügt unter Umschütteln 0.6 g gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid zu. Die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ist begleitet von einer Farbänderung der Reaktionsflüssigkeit von Rotbraun über Violett, Blauviolett nach Grünblau. Nach eineinhalb Stunden ist die Kondensation bei Raumtemperatur beendet und durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes, Zersetzen des Rückstandes unter Kühlung mit 25 cm³ Wasser, erhält man nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser und wässrigem Ammoniak das gelbbraun gefärbte Rohprodukt in einer Menge von 0.3 g. Nach siebenmaligem Umkristallisieren aus der 100fachen Menge Xylol, worin sich die Verbindung mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz löst, erhält man sie in Form orangegelber Kristalle, die bis 360° keinen Schmelzpunkt zeigen. Konz. Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe.

4.058 mg Substanz gaben 13.428 mg CO₂ und 1.620 mg H₂O

4.485 mg " " 14.800 mg CO₂ " 1.780 mg H₂O.

C₅₀H₂₈O₂. Ber.: C 90.88, H 4.27%.

Gef.: C 90.24, 90.00, H 4.46, 4.45%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit Phenanthren.

In eine Lösung von 0.9 g Phenanthren in 6 cm³ Schwefelkohlenstoff werden unter Umschütteln 0.3 g Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid und darauf 0.6 g pulverisiertes wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen; unter Entbindung von Chlorwasserstoff und Verfärbung der Flüssigkeit von Rotbraun über Violett, Blauviolett nach Grünblau geht die Kondensation vor sich und ist innerhalb 15 Minuten bei Raumtemperatur beendet. Man arbeitet wie im vorhergehenden Beispiel auf und erhält die im Rohzustande braun gefärbte Verbindung in

einer Menge von 0.3 g. Nach fünfmaligem Umkristallisieren zeigt die in Form gelber Kriställchen erhaltene Verbindung bis 360° keinen Schmelzpunkt und löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

4.440 mg Substanz gaben 14.600 mg CO₂ und 1.670 mg H₂O.

C₅₀H₂₈O₂. Ber.: C 90.88, H 4.27%.

Gef.: C 89.70, H 4.21%.

Darstellung von Perylen-3, 9-dikarbonsäuredianilid.

2 g gepulvertes Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid werden mit 20 g frisch destilliertem Anilin übergossen und bis zum gelinden Sieden des Anilins erhitzt; das Anilid scheidet sich als breiige, gelbe Kristallmasse ab. Man beendet die Erwärmung, sobald kein rotgefärbtes Säurechlorid mehr wahrzunehmen ist, ein Zustand, der sich nach 20—30 Minuten langer Versuchsdauer einstellt. Nach dem Erkalten sammelt man am Filter, wäscht mit Anilin und Alkohol. Ausbeute 2.7 g. Durch Umkristallisieren aus der 200fachen Menge Nitrobenzol erhält man die Verbindung in Form hellgelber Nadeln. Lösungs-farbe in konz. Schwefelsäure: orange.

4.275 mg Substanz gaben 12.985 mg CO₂ und 1.370 mg H₂O

4.512 mg " " 13.760 mg CO₂ " 1.470 mg H₂O

4.900 mg " " 0.246 cm³ N (b 729 mm, t 23°)

5.115 mg " " 0.254 cm³ N (b 729 mm, t 23°).

C₃₄H₂₂O₂N₂. Ber.: C 83.22, H 4.53, N 5.72%.

Gef.: C 82.84, 83.17, H 3.59, 3.64, N 5.55, 5.47%.

Darstellung von Perylen-3, 9-dikarbonsäure-o-chlordianilid.

2 g Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid werden mit 20 g o-Chloranilin unter Rückfluß eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten trennt man den Brei von der Mutterlauge und wäscht den hellgelben verfilzten Kristallkuchen mit o-Chloranilin und Alkohol. Ausbeute 2.3 g. In Nitrobenzol Benzol, Toluol, Xylol löst sich die Verbindung in der Kälte sehr wenig, leichter in der Hitze mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz. Durch fünfmaliges Umkristallisieren aus der 80fachen Menge Nitrobenzol erhält man sie im reinen Zustande in Form gelber Nadeln, die bei 342—345° schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit orangeroter Farbe.

4.880 mg Substanz gaben 0.239 cm³ N (b 744 mm, t 19°)

4.675 mg " " 0.225 cm³ N (b 743 mm, t 17°)

7.455 mg " " 3.710 mg AgCl

6.452 mg " " 3.235 mg AgCl.

C₃₄H₂₀O₂N₂Cl₂. Ber.: N 5.01, Cl 12.68%.

Gef.: N 5.35, 5.35, Cl 12.32, 12.42%.

Einwirkung von N-Monomethylanilin auf Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid.

2 g Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid werden mit 20 g Monomethylanilin eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels wird nach dem Erkalten mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt, als nötig ist, um das gesamte vorhandene Monomethylanilin in das salzsaure Salz umzuwandeln und das gebildete Kondensationsprodukt scheidet sich hierbei in Form orangegelber Flocken ab, die filtriert und mit Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 2.7 g. In Nitrobenzol, Toluol, Benzol, Azeton, Eisessig ist die Verbindung in der Kälte sehr wenig löslich, leicht in der Hitze mit gelber Farbe. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus der 100fachen Menge Xylol erhält man die Verbindung rein. Sie stellt ein gelbes mikrokristallines Pulver vor, schmilzt bei 270—272° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Beim Behandeln der Verbindung mit Bleisuperoxyd in siedendem Nitrobenzol wird sie nicht verändert.

4.595 mg Substanz gaben 13.735 mg CO₂ und 2.020 mg H₂O

4.500 mg " " 13.430 mg CO₂ " 1.975 mg H₂O

3.819 mg " " 0.1764 cm³ N (b 726 mm, t 20°)

4.320 mg " " 0.2009 cm³ N (b 725 mm, t 19°).

C₃₆H₂₆O₂N₂. Ber.: C 83.37, H 5.00, N 5.40%.

Gef.: C 81.52, 81.40, H 4.92, 4.91, N 5.15%.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Perylen-3,9-dikarbonsäuredianilid.

Eine Mischung von 1 g Perylen-3,9-dikarbonsäuredianilid und 1.5 g Bleisuperoxyd wird mit 25 g getrocknetem Nitrobenzol eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die anfangs gelbe Farbe der Reaktionsflüssigkeit verändert sich und macht einer braunen und schließlich dunkelrotbraunen Platz. Nach dem Erkalten dekantiert man von Bleisuperoxyd, filtriert, nimmt vom Filter mit Alkohol auf, dekantiert neuerlich, filtriert und wäscht mit Alkohol und trocknet. Ausbeute 0.7 g. Für die Analyse wird die Verbindung sechsmal aus der 300fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert und erhält sie so in Form braunroter, seidiger Nadeln, die sich in Xylol, Eisessig, Azeton in der Kälte schwer, in der Hitze leichter mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz lösen. In Nitrobenzol und Anilin löst sich die Verbindung mit gelbroter Farbe. In konz. Schwefelsäure ist sie mit kirschroter Farbe löslich.

4.278 mg Substanz gaben 13.090 mg CO₂ und 1.440 mg H₂O

4.553 mg " " 13.960 mg CO₂ " 1.550 mg H₂O

4.835 mg " " 0.254 cm³ N (b 723 mm, t 23°)

4.870 mg " " 0.268 cm³ N (b 723 mm, t 24°).

C₃₄H₂₀O₂N₂. Ber.: C 83.58, H 4.13, N 5.73%.

Gef.: C 83.45, H 3.76, 3.81, N 5.61, 5.58%.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Perylen-3,9-dikarbonsäure-o-chlordianilid.

Der Ansatz zum Versuche ist derselbe, wie im vorhergehenden Beispiel ausgeführt wurde; gegen Ende des Prozesses ist die ursprüngliche gelbbraune Farbe der Flüssigkeit in Rotbraun übergegangen. Nach längerem Stehen wird das auskristallisierte Rohprodukt durch zweimaliges Dekantieren von Bleisuperoxyd getrennt. Ausbeute 0.5 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus der 300fachen Menge Nitrobenzol, worin sich die Verbindung mit orangeroter Farbe löst, ist sie genügend rein und kristallisiert in Form roter feiner Nadeln. In Eisessig, Xylol, Toluol ist sie in der Kälte kaum löslich, leichter in der Hitze, u. zw. mit orangeroter Farbe; in konz. Schwefelsäure löst sie sich leicht, die Lösung ist rot.

4.430 mg	Substanz	gaben	11.740 mg	CO ₂	und	1.130 mg	H ₂ O
3.820 mg	"	"	10.150 mg	CO ₂	"	1.910 mg	H ₂ O
3.985 mg	"	"	0.201 cm ³	N (b 740 mm, t 21°)			
4.366 mg	"	"	0.230 cm ³	N (b 740 mm, t 23°)			
6.560 mg	"	"	1.777 mg	AgCl			
7.617 mg	"	"	2.085 mg	AgCl.			

C₃₄H₁₆O₄N₂Cl. Ber.: C 73.96, H 2.92, N 5.08, Cl 6.43%.

Gef.: C 72.28, 72.74, H 2.85, 2.96, N 5.50, 5.58, Cl 6.70, 6.86%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit β -Aminoanthrachinon.

1 g kristallisiertes β -Aminoanthrachinon wird in 50 Teilen Nitrobenzol gelöst und zur Lösung bei einer Temperatur von 180–190° eine Aufschlammung von 1 g Perylen 3,9-dikarbonsäurechlorid in 20 g Nitrobenzol unter Umschütteln anteilweise zugefügt. Die Reaktion beginnt unmittelbar nach dem Zusatz des Säurechlorides, und der gebildete Farbstoff scheidet sich schon in der Hitze in Form gelbbrauner Nadeln aus. Nach zirka 15 Minuten währendem Erhitzen ist die Kondensation beendet und nach dem Erkalten sammelt man den ausgeschiedenen Farbstoff am Filter, wäscht mit Nitrobenzol und Alkohol. Ausbeute 1.4 g. Für die Analyse kristallisiert man ihn aus der 400fachen Menge Chinolin um; braungelbe flache Nadeln, die in Nitrobenzol und Anilin wenig löslich sind, die Lösungen sind gelb gefärbt. Nahezu unlöslich ist der Farbstoff in Xylol, Toluol usw. Die Lösung in Schwefelsäure ist rötlichbraun, mit Wasser erhält man eine gelborangefarbene Fällung; mit heißer verdünnter Natronlauge und Natriumhydrosulfit gibt der Farbstoff eine braune Küpe, aus der Baumwolle braun aufzieht; beim Verhängen geht die Farbe in Gelborange über.

4.535 mg Substanz gaben 13.230 mg CO₂ und 1.370 mg H₂O
 5.140 mg " " 15.030 mg CO₂ " 1.515 mg H₂O
 4.725 mg " " 0.156 cm³ N (b 730 mm, t 19°)
 5.656 mg " " 0.191 cm³ N (b 730 mm, t 20°).

C₅₀H₂₆O₆N₂. Ber.: C 79.89, H 3.49, N 3.73%.

Gef.: C 79.56, 79.75, H 3.38, 3.30, N 3.71, 3.77%.

Einwirkung von Brom auf Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid.

1 g pulverisiertes Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid wird mit 1.5 g Brom übergossen und das Reaktionsgefäß mit einem Chlorkalziumverschluß versehen. Unter reichlicher Abspaltung von Bromwasserstoff verläuft die Bromierung und man beendet den Prozeß, indem man mit 25 g getrocknetem Benzol aufnimmt, um das Reaktionsprodukt von überschüssigem Brom zu befreien, filtriert und trocknet im Vakuum zwischen 80 und 100°. Um die Verbindung im reinen Zustande zu erhalten, kristallisiert man sie am besten mehrmals aus der 100fachen Menge Benzoylchlorid um und erhält auf diese Weise braune Nadeln, die mit Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid identisch sind.

10.791 mg Substanz gaben 8.052 mg AgCl

11.366 mg " " 8.470 mg AgCl.

C₂₃H₁₀O₂Cl₂. Ber.: Cl 18.81%.

Gef.: Cl 18.46, 18.44%.

Darstellung von Monobromperylen-3,9-dikarbonsäure.

a) Bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Lösungsmitteln.

1 g fein pulverisierte Perylen-3,9-dikarbonsäure wird mit 1 g Brom übergossen und die Mischung bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Unter Entbindung reichlicher Mengen Bromwasserstoff schreitet die Einwirkung fort und gleichzeitig färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun. Nach 4 Stunden wird mit wenig Alkohol aufgenommen, um das überschüssige Brom zu entfernen, filtriert und getrocknet. Ausbeute 1 g. Das Rohprodukt wird in einer Mischung von 95 Teilen Wasser und 5 Teilen Ammoniak gelöst, von ungelösten Beimengungen getrennt und im Filtrat die Säure mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 0.7 g.

3·820 mg Substanz gaben 8·870 mg CO₂ und 1·140 mg H₂O
 3·834 mg " " 8·950 mg CO₂ " 1·080 mg H₂O
 8·060 mg " " 3·780 mg AgBr
 6·087 mg " " 2·835 mg AgBr.

C₂₂H₁₁O₄Br. Ber.: C 63·00, H 2·65, Br 19·07%.

Gef.: C 63·32, 63·52, H 3·34, 3·14, Br 19·05, 19·81%.

b) In der Siedehitze bei Gegenwart von Lösungsmitteln.

1 g fein gepulverte Perylen-3,9-dikarbonsäure wird in 20 g Nitrobenzol suspendiert und nach Zugabe von 1·1 g Brom eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Bromierung verläuft unter leichter Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Erkalten wird das gelbe Reaktionsprodukt in wässrigem Ammoniak gelöst, filtriert, im Filtrat die Säure mit Salzsäure gefällt. Für die Analyse wird mehrmals aus der 1100fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Gelbe Nadeln, die bis 360° keinen Schmelzpunkt zeigen.

5·076 mg Substanz gaben 2·20 mg AgBr

5·136 mg " " 2·23 mg AgBr.

C₂₂H₁₁O₄Br. Ber.: Br 19·07%.

Gef.: Br 18·44, 18·47%.

Einwirkung von Brom auf Perylen-3,9-dikarbonsäurediäthylester, gewonnen aus dem Chlorid der Perylen-3,9-dikarbonsäure und Äthylalkohol.

1 g Perylen-3,9-dikarbonsäurediäthylester wird mit 0·8 g Brom übergossen und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 2½ Stunden sich selbst überlassen. Beim Zusammentreffen des Broms mit der Substanz tritt schwache Erwärmung ein und während der Einwirkung entweicht reichlich Bromwasserstoff. Nach beendeter Reaktion nimmt man mit 20 cm³ Alkohol auf, filtriert, wäscht mit Alkohol und trocknet. Ausbeute 1·3 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus der 30fachen Menge Xylol, dann aus der 100fachen Menge Eisessig und schließlich aus der 100fachen Menge Xylol erhält man die Verbindung in Form von gelben Nadeln, die bei 248 bis 250° konstant schmelzen.

4·594 mg Substanz gaben 9·510 mg CO₂ und 1·300 mg H₂O

4·190 mg " " 8·680 mg CO₂ " 1·230 mg H₂O

3·419 mg " " 2·304 mg AgBr

6·274 mg " " 4·240 mg AgBr

4·200 mg " " 2·690 mg AgJ.

C₂₆H₁₈O₄Br₂. Ber.: C 56·32, H 3·28, Br 28·85, CO₂H₅ 16·36%. (OC₂H₅).

Gef.: C 56·46, 56·50, H 3·17, 3·28, Br 28·68, 28·76, (OC₂H₅) 12·23%.

Behandelt man den Dibromperylen-3,9-dikarbonsäurediäthylester mit der 30fachen Menge siedendem Anilin während einer halben Stunde, so erhält man bromfreien Perylen-3,9-dikarbonsäurediäthylester, welcher bei 275—276° schmilzt.

4·385 mg Substanz gaben 12·640 mg CO₂ und 1·800 mg H₂O

4·520 mg " " 13·000 mg CO₂ " 1·870 mg H₂O.

C₂₆H₂₀O₄. Ber.: C 78·76, H 5·09%.

Gef.: C 78·62, 78·50, H 4·59, 4·63%.

Darstellung von Tetrabromperylen-3,9-dikarbonsäure.

In eine Mischung von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 1 g Brom trägt man bei Raumtemperatur 1 g Perylen-3,9-dikarbonsäure ein und beläßt 22 Stunden. Die Einwirkung des Broms verursacht starke Bromwasserstoffentwicklung und gegen Ende des Prozesses geht die Farbe der Lösung von Violetrot in Weinrot über. Für die Gewinnung aus der Reaktionsflüssigkeit gießt man in 200 cm³ Wasser ein, filtriert das in gelben Flocken abgeschiedene Reaktionsprodukt, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausbeute 1·5 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus der 30fachen Menge Nitrobenzol gewinnt man die Verbindung in Form von gelben Nadelchen. In konz. Schwefelsäure löst sie sich orangefarben, in wässrigen Alkalien mit brauner Farbe und olivgrüner Fluoreszenz; in heißem Wasser etwas mit gelber Farbe löslich.

4·860 mg Substanz gaben 7·260 mg CO₂ und 0·530 mg H₂O

4·260 mg " " 6·390 mg CO₂ " 0·530 mg H₂O

11·349 mg " " 12·532 mg AgBr

9·358 mg " " 10·342 mg AgBr.

C₂₂H₈O₄Br₄. Ber.: C 40·26, H 1·23, Br 48·75%.

Gef.: C 40·74, 40·91, H 1·22, 1·39, Br 46·99, 47·02%.

Dekarboxylierung von Perylen-3,9-dikarbonsäure.

Eine Mischung von 1 g Perylendikarbonsäure, 1 g Kupferzyanür und 10 g Chinolin wird zum Sieden erhitzt; bei beginnendem Sieden tritt heftiges Aufschäumen ein und man hält insgesamt 1 Stunde lang im gelinden Kochen. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Ligroin im Soxhlet extrahiert und nach dem Erkalten das aus der Lösung ausgeschiedene Extraktionsprodukt zwecks weiterer Reinigung mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt von 267° und der Mischschmelzpunkt mit reinem Perylen sowie das Ergebnis der Elementaranalyse zeigen, daß das Reaktionsprodukt Perylen ist.

5.625 mg Substanz gaben 19.59 mg CO₂ und 2.33 mg H₂O
4.329 mg " " 15.08 mg CO₂ " 1.78 mg H₂O.

C₂₀H₁₂. Ber.: C 95.20, H 4.80%.

Gef.: C 94.98, 95.00, H 4.64, 4.60%.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Zinke, möchte ich für die freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit herzlichst danken.

Die Mikroanalysen wurden in unserem Laboratorium von Herrn Dr. W. Hauser durchgeführt.

Die Heteropolysäuren des Germaniums

(I. Mitteilung)

Von

Alfred Brukl

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Gelegentlich einer Aufarbeitung von alkalischen Germaniumrückständen bei Gegenwart von Wolframsäure wurde beobachtet, daß auf Zusatz von H-Ionen eine starke Gelbfärbung eintrat, die eine Komplexbildung anzeigte. Da die Germaniumsäure in ihren Eigenschaften der Kieselsäure nähersteht als der Zinnsäure und ebenfalls einen schwach-sauren Charakter hat, war anzunehmen, daß Heteropolysäuren gebildet werden. Dahingehende Versuche zeigten bald, mit welcher Leichtigkeit die Germaniumsäure mit Wolfram- oder Molybdänsäure in Verbindung tritt, wobei der Wolframkomplex durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet ist.

Die Zwölf-wolfram-germaniumsäure.

Wolframtrioxydhydrat und Germaniumsäure, in Wasser aufgeschlämmt, reagieren in der Siedehitze unter Bildung einer gelben Lösung. Für präparative Zwecke ist dieser Weg zufolge der geringen Ausbeute nicht gangbar; man nimmt als Ausgangsprodukte das Natrium-para-wolframat und das Natrium-meta-germanat. (Letzteres wird durch Aufschließen von Germaniumdioxid mit Soda erhalten und um die Schmelze dünnflüssiger zu machen, wendet man die eineinhalbfache Gewichtsmenge von Karbonat an.) In ungefähr 500 cm³ Wasser löst man 165 g Na₂WO₄ · 2 H₂O, erhitzt zum Sieden und trägt nach und nach 162·4 g WO₃ ein. Es bildet sich das Parawolframat, zu dem man den gelösten Aufschluß von 10·46 g GeO₂ und 15 g Na₂CO₃ hinzufügt. Nun setzt man tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu, die ungefähr 35·5 cm³ konz. H₂SO₄ enthält, bis Lackmuspapier deutlich rot gefärbt erscheint, wozu die angegebene Säuremenge genügt. Man engt auf 300 cm³ ein und läßt erkalten. Nach starkem Ansäuern mit H₂SO₄ (1 : 2) wird in einem Scheidetrichter mit reichlich Äther ausgeschüttelt¹. Die freie Wolfram-germaniumsäure bildet mit dem Äther ein Oxoniumsalz, das ein hohes spezifisches Gewicht besitzt und daher zu Boden sinkt. Zur gänzlichen Entfernung des Natriums wird das Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure

¹ Drechsel, Ber. D. ch. G. 20, S. 1454.

und Äther wiederholt. Nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser wird der Äther bei 40–50° abgeblasen und die nun wässrige Lösung über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht.

Die 12-Wolfram-Germaniumsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich in wohlausgebildeten, klaren, schwach gelben Kristallen ab. Die vorläufigen Untersuchungen haben ergeben, daß die Säure in mindestens zwei kristallographisch verschiedenen Formen aufzutreten vermag, die entweder isomer oder im Wassergehalt verschieden sind. Die Beständigkeit dieses Komplexes ist recht groß, so daß die trockenen Kristalle aufbewahrt werden können. Zersetzung erfolgt erst bei Entfernung des Konstitutionswassers, d. h. beim Glühen oder bei Behandlung mit starker Schwefelsäure. Alkalihydroxyde zerlegen die Säure in ihre Bestandteile.

Zur Untersuchung gelangte ein Präparat, das zweimal in der Kälte über Schwefelsäure umkristallisiert wurde. Die Analyse bot beträchtliche Schwierigkeiten, da kleine Mengen von Germanium neben viel Wolfram zu bestimmen waren. Die übliche Abtrennung des Germaniums durch Destillation mit konz. Salzsäure versagte zufolge der großen Beständigkeit und auch die Nichtfällbarkeit mit Schwefelwasserstoff zeigte, daß das Zentralatom durch WO_3 -Moleküle geschützt erscheint. Zur Bestimmung der Bestandteile mußte daher der Komplex zerstört werden, was am leichtesten durch OH-Ionen geschehen kann. I. H. Müller² empfahl zur gravimetrischen Bestimmung des Germaniums die Abscheidung mit einer Magnesiainmischung als Mg_2GeO_4 in ammoniakalischer Lösung. Der Niederschlag ist jedoch flockig-amorph und adsorbiert daher in beträchtlichem Maße. Nachdem aber keine bessere Methode zur Verfügung stand, mußte dieselbe angewendet und die Fällung wiederholt werden. Im Filtrat, in einem aliquoten Teil, läßt sich das Wolfram neben dem Magnesium nach Moser und Blaustein³ in schwefelsaurer Lösung mit Gerbsäure und Antipyrin sehr genau bestimmen.

Einwaage: 1·1144 g	Differenz: 0·1825 g	16·38 % H_2O	
1·1931 g	0·1931 g	16·19 % H_2O	
2·1180 g	Auswaage: 0·1127 g Mg_2GeO_4	2·99 % GeO_2	
2·1156 g	0·1129 g	3·013 % GeO_2	
2·1640 g	0·1165 g	3·04 % GeO_2	
2·1156 g	1·7000 g WO_3	80·34 % WO_3	
2·1640 g	1·7425 g WO_3	80·52 % WO_3	
1 GeO_2 : 12·03 WO_3 : 31·55 H_2O			
12 WO_3 2784·0 g	Ber.: 80·34 %	Gef.: 80·43 %	Mittelwert
GeO_2 104·6 g	3·02 %	3·01 %	
32 H_2O 576·5 g	16·64 %	16·38 %	
3465·1 g	100·00 %	99·82 %	

² Jon Hughes Müller, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 1922, S. 2493. ³ L. Moser und W. Blaustein, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 351, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 487.

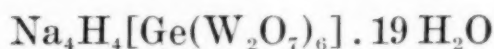
Rosenheim und Jaenicke⁴ haben bei der Untersuchung der 12-Wolfram-kieselsäure nicht entscheiden können, ob die Kristalle 32 oder 33 Mole Wasser enthalten. Bei der Wolfram-germaniumsäure zeigen die klaren Oktaeder auch einen etwas höheren Gehalt als 32 Mole; beim Aufbewahren tritt Trübung ein, ohne daß der Wassergehalt merklich sinkt. Die oben angeführten Werte stammen von einem solchen Präparat. Nicht nur aus Gründen der Isomorphie, sondern auch aus dem Verhalten dieses Körpers muß man 32 Mole annehmen und nach Rosenheim-Miolatti die Konstitution $H_8[Ge(W_2O_7)_6] \cdot 28 H_2O$ schreiben.

Zur Feststellung, wie weit die Isomorphie zwischen der Wolfram-kieselsäure oder der Molybdän-kieselsäure und der Wolfram-germaniumsäure reicht, wurden einige gut definierte Salze hergestellt.

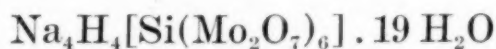
Ammonium, Rubidium und Zäsium geben schwer lösliche Niederschläge, während das Natriumsalz durch große Löslichkeit ausgezeichnet ist. Aus der reinen Säure und der berechneten Menge Natriumkarbonat kristallisiert über Schwefelsäure das vierbasische Salz. Es verwittert sehr leicht, ohne seine Löslichkeit in Wasser einzubüßen und scheidet sich beim Umkristallisieren in der Wärme in einer anderen Gestalt ab.

Einwaage: 1.0752 g	Differenz: 0.1203 g	10.93 % H_2O
1.1137 g	0.1238 g	11.12 % H_2O
2.0967 g	Auswaage: 0.1125 g Mg_2GeO_4	3.03 % GeO_2
2.1695 g	1.7790 g WO_3	82.00 % WO_3
Na ₂ O aus der Differenz auf 100		
2 Na ₂ O 123.99 g	Ber.: 3.66 %	Gef.: 3.85 % Mittelwert
GeO ₂ 104.6 g	3.08 %	3.03 %
12 WO ₃ 2784.0 g	82.10 %	82.00 %
21 H ₂ O 378.33 g	11.16 %	11.12 %
3390.92 g	100.00 %	100.00 %

Diesem Natriumsalz kommt die Formel



zu und ist mit dem von W. A s c h⁵ beschriebenen



isomorph.

Für den Existenzbeweis einer Heteropolysäure sind die Erdalkalisalze von großer Wichtigkeit, denn nur sie geben leicht lösliche Salze, während die Wolframate und Germanate für sich allein unlöslich sind. Aus der Säure und der berechneten Menge Bariumchlorid schießen oberhalb 40° schwach gelbe Prismen an.

⁴ Rosenheim und Jaenicke, Z. anorg. Chem. 77, 1912, S. 242, und 101, 1917, S. 241. ⁵ W. A s c h, Z. anorg. Chem. 28, 1901, S. 278.

Einwaage: 1·1500 g	Differenz: 0·0926 g	8·23 % H ₂ O
1·0232 g	Auswaage: 0·1360 g BaSO ₄	8·73 % BaO
1·1585 g	0·0610 g Mg ₂ GeO ₄	2·97 % GeO ₂
1·1585 g	0·9250 g WO ₃	79·84 % WO ₃
2 BaO 306·72 g	Ber.: 8·81 %	Gef.: 8·73 % Mittelwert
GeO ₂ 104·6 g	3·00 %	2·97 %
12 WO ₃ 2784·0 g	79·92 %	79·84 %
16 H ₂ O 288·24 g	8·27 %	8·23 %
3483·56 g	100·00 %	99·77 %

$\text{Ba}_2\text{H}_4[\text{Ge}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ entspricht dem Marignac-schen⁶ $\text{Ba}_2\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$.

Läßt man jedoch in der Kälte kristallisieren, so erhält man ein wasserreicheres Salz, das an der Luft sehr leicht verwittert.

Einwaage: 0·8623 g	Auswaage: 0·1031 g	11·96 % H ₂ O
1·0763 g	0·1272 g	11·81 % H ₂ O
2·0897 g	0·2672 g BaSO ₄	8·40 % BaO
2·0740 g	0·2650 g BaSO ₄	8·39 % BaO
2·0897 g	0·1072 g Mg ₂ GeO ₄	2·90 % GeO ₂
2·0740 g	0·1063 g Mg ₂ GeO ₄	2·82 % GeO ₂
2·0897 g	1·6000 g WO ₃	76·56 % WO ₃
2·0897 g	1·6050 g WO ₃	76·80 % WO ₃
2 BaO 306·72 g	Ber.: 8·45 %	Gef.: 8·40 % Mittelwert
GeO ₂ 104·6 g	2·88 %	2·87 %
12 WO ₃ 2784·0 g	76·75 %	76·68 %
24 H ₂ O 432·38 g	11·92 %	11·89 %
3627·70 g	100·00 %	99·84 %

$\text{Ba}_2\text{H}_4[\text{Ge}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ ist mit dem von W. Asch⁷ aufgefundenen $\text{Ba}_2\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ isomorph.

Zur Feststellung der Basizität einer Heteropolysäure werden die Silbersalze herangezogen, da das Silberion sämtliche ionogene Wasserstoffe zu ersetzen vermag, auch solche, die durch starke Basen nicht verdrängt werden. Die bisherige gute Übereinstimmung mit den bekannten Komplex-Säuren ließ das achtbasische Salz erwarten. Trotz mehrerer Versuche erhielt ich stets das normale vierbasische. Leider erschöpfte sich bei diesen Versuchen der Vorrat an reiner Wolfram-germaniumsäure, so daß auch die zur Beantwortung der Basizität geeigneten Quecksilber- und Guanadinsalze nicht mehr dargestellt werden konnten.

Das vierbasische Silbersalz entsteht durch Absättigen der freien Säure mit Silberkarbonat oder durch Zusammenbringen des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Es ist schwer löslich, doch kann man es aus heißem Wasser umkristallisieren und es bildet dann weiße bis hellgelbe Krusten.

⁶ Marignac, Ann. chim. phys. [4] 3, 1864, S. 55. ⁷ W. Asch, Z. anorg. Chem. 28, 1901, S. 284.

Einwaage: 1·0834 g	Differenz: 0·0502 g	4·63 % H ₂ O	
1·0539 g	0·0477 g	4·52 % H ₂ O	
1·0745 g	Auswaage: 0·0562 g Mg ₂ GeO ₄	3·01 % GeO ₂	
1·0745 g	0·8337 g WO ₃	79·11 % WO ₃	
1·1055 g	0·1811 g AgCl	13·25 % Ag ₂ O	
1·0745 g	0·1760 g AgCl	13·24 % Ag ₂ O	
2 Ag ₂ O 463·52 g	Ber.: 13·19 %	Gef.: 13·24 %	Mittelwert
GeO ₂ 104·6 g	2·98 %	3·01 %	
12 WO ₃ 2784·0 g	79·22 %	79·11 %	
9 H ₂ O 162·14 g	4·61 %	4·55 %	
3514·26 g	100·00 %	99·91 %	

Ag₄H₄[Ge(W₂O₇)₆]·7 H₂O scheidet sich aus der warmen Lösung ab und entspricht dem Silbersalz der 12-Wolframkieselsäure von Marignac⁸.

In der Kälte hergestellt, besitzt es 10 Mole Kristallwasser und ist mit dem Ag₄H₄[Si(Mo₂O₇)₆]·10 H₂O von W. Asch⁹ isomorph.

Einwaage: 1·1904 g	Differenz: 0·0719 g	6·04 % H ₂ O	
1·4325 g	0·0838 g	5·85 % H ₂ O	
1·0934 g	Auswaage: 0·1782 g AgCl	13·17 % Ag ₂ O	
2 Ag ₂ O 463·52 g	Ber.: 12·99 %	Gef.: 13·17 %	Mittelwert
GeO ₂ 104·6 g			
12 WO ₃ 2784·0 g			
12 H ₂ O 216·19 g	6·06 %	5·95 %	
3568·31 g			

Die Untersuchung der Wolfram-germanium- und Molybdän-germaniumsäure wird fortgesetzt.

⁸ Marignac, Ann. chim. phys. [4] 3, 1864, S. 65. ⁹ W. Asch, Z. anorg. Chem. 28, 1901, S. 235.

Über die katalytische Wirkung des Lichtes bei der Verwitterung einiger Salze

Von

Ernst Beutel und Artur Kutzelnigg

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Beobachtungen, aus welchen hervorging, daß die Kristallwasserabgabe von Salzen durch Belich-



Fig. 1.

tung auffallend beschleunigt werden kann, wurden von Beutel¹ schon vor vielen Jahren mitgeteilt. Die damals an Chromalaun und Kobaltmagnesiumsul-

¹ Ernst Beutel, Österr. Chem. Ztg. 19, 1916, S. 123.

fat beobachtete Erscheinung wurde nun an einer größeren Zahl von Substanzen studiert, worüber im folgenden berichtet wird.

Die Figuren 1 und 2² sollen den Einfluß des Lichtes auf die Verwitterung veranschaulichen. Während der in Figur 1 zu bemerkende, von einer verletzten Stelle der Oberfläche ausgehende Verwitterungsherd bei Lichtabschluß zu seiner Bildung einen Zeitraum von etwa drei Jahren benötigte, war er im hellen Lichte schon nach drei Wochen in der aus Figur 2 ersichtlichen Weise gewachsen.

Durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, einerseits bei Belichtung mit einer Quarzlampe, anderseits beim Erhitzen im Trockenschranke, wurde gezeigt, daß

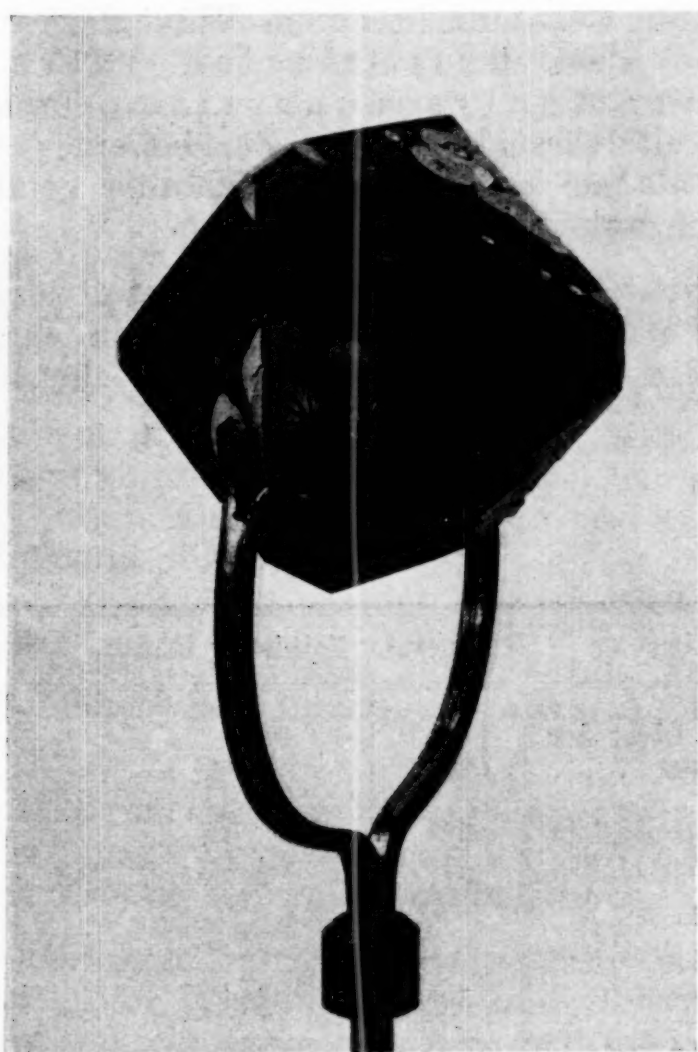


Fig. 2.

Chromalaun sein Kristallwasser im ultravioletten Lichte etwa doppelt so rasch abgibt als bei Lichtabschluß. Durch Einschal-

² Die Abbildungen wurden der zitierten, in der „Österr. Chem.-Ztg.“ erschienenen Abhandlung entnommen.

tung eines Wärmeabsorptionsgefäßes in den Strahlengang wurde erwiesen, daß es sich tatsächlich um eine Lichtwirkung handeln muß.

An den leicht verwitternden Kristallen von Natriumferrozyanid kann der Einfluß des Lichtes unmittelbar beobachtet werden, etwa wenn man sie, mit einer Schablone bedeckt, exponiert. Die Verwitterung nimmt ihren Ausgang von Kristallkanten und beschädigten Stellen der Kristalloberfläche, was auch mit späteren Beobachtungen von E. Pietsch, A. Kotowski und G. Berend³ an Natriumthiosulfat und an Manganalaun übereinstimmt. Die Verwitterungsgeschwindigkeit ist an kristallographisch verschiedenen Flächen eine verschiedene. (Beobachtet an Glaubersalz und Natriumferrozyanid.)

Bei den quantitativen Versuchen wurde etwa 1 g der fein gepulverten Substanz in einem Wägeglase durch je eine halbe Stunde dem unfiltrierten ultravioletten Lichte einer Analysenquarzlampe ausgesetzt und bei einem Parallelversuche dieselbe Zeit bei einer etwas höheren Temperatur, als sie unter der Quarzlampe gemessen wurde, im Trockenschrank belassen.

Um festzustellen, ob die erhöhte Kristallwasserabgabe im ersten Falle etwa mit äußeren Umständen zusammenhinge, wurde auch ein Belichtungsversuch im Trockenschrank selbst

Tafel 1.

1. Glaubersalz.

Versuchsbedingung	Temperat.	Zeitdauer in Std.	Gewichtsverlust in g
Im zerstreuten Licht der Luft ausgesetzt . . .	20°	$\frac{1}{2}$ 24	0·0189 0·1123
Im direkten Sonnenlicht	52°	$\frac{1}{2}$	0·2214
Im ultravioletten Licht .	47°	je $\frac{1}{2}$	1.0·2095 2.0·3304 3.0·0231 4.0·0026
Im Trockenschrank. . .	50°	je $\frac{1}{2}$	1.0·0525 2.0·0739 3.0·0710
Belichtung im Trockenschrank.	40°	$\frac{1}{2}$	0·2350
Im Lichte einer Bogenlampe	41° 45° 38°	je $\frac{1}{2}$	1.0·2476 2.0·1579 3.0·1182

³ Z. physikal. Chem., Abt. B, 5, S. 1.

vorgenommen. Die Türe des Trockenschrankes wurde dabei durch eine Asbestplatte, die mit einer Öffnung für den Quarzbrenner versehen war, ersetzt.

Auch im Lichte einer Bogenlampe wurden Versuche vorgenommen.

Zunächst soll das Verhalten von Glaubersalz und von Natriumferrozyanid betrachtet werden, die beide sehr leicht verwittern.

Tafel 2.

2. Natriumferrozyanid.

U-Licht (47°)	Bogenlicht (50°)	Trockenschrank (50°)
1. 0·1170	1. 0·1290	1. 0·0296
2. 0·0963	2. 0·0673	2. 0·0279
3. 0·0275	3. 0·0280	3. 0·0446
4. 0·0111		
5. 0·0002		

Während die Wasserabgabe im Trockenschranke im allgemeinen gleichmäßig verläuft, zeigen die aufeinanderfolgenden Wägungen der belichteten Proben stark schwankende Werte. Bei Glaubersalz ist der Gewichtsverlust in der zweiten halben Stunde am größten, um dann rasch abzunehmen; bei Natriumferrozyanid nimmt der Gewichtsverlust ständig, aber ungleichmäßig ab. Die letzten Reste des Kristallwassers werden nur langsam abgegeben.

Die Wirkung des direkten Sonnenlichtes ist etwas größer als die des ultravioletten Lichtes. Doch wurde wegen des Vorteiles einer gleichmäßigen Lichtquelle stets mit einer Quarzlampe gearbeitet.

Bei der Untersuchung weiterer Substanzen wurden je drei Belichtungsversuche und drei Parallelversuche im Trockenschranke vorgenommen.

In der nachfolgenden Zusammenstellung sind der Kristallwassergehalt der Verbindungen und die abgegebenen Kristallwasserprocente eingetragen. Aus den Gewichtsverlusten im Trockenschranke wurde der Mittelwert gebildet. Bei den Belichtungsversuchen an rasch verwitternden Salzen würde aber der Mittelwert kein richtiges Bild ergeben. Hier wurde vielmehr der Höchstwert zur Gegenüberstellung verwendet. Der angeführte Faktor ergibt sich durch Division dieses Wertes durch den Mittelwert der unbelichteten Proben.

Tafel 3.

Nr.	Formel	Beständigkeit	Gewichtsver- lust im U-Licht g	Temp.	Gewichtsver- lust im Trocken- schrank ($M =$ Mittelwert) g	Temp.	Faktor	H ₂ O- Gehalt	Abgegebenes H ₂ O	
									in %	in Molen
I. Sulfate:										
1	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	verwitternd	1. 0.2095 2. 0.3304 4. 0.0026	47°	1. 0.0525 2. 0.0739 3. 0.0710 M 0.0658	50°	3.18	55.83	55.32	9.91
2	CuSO ₄ 5 H ₂ O	1)	1. 0.0148 2. 0.0157 3. 0.0125	42°	1. 0.00	43°	—	36.05	4.41	0.61
3	ZnSO ₄ .7 H ₂ O	verwitternd	1. 0.0560 2. 0.0585 3. 0.0475	42°	1. 0.0141 2. 0.0201 3. 0.0231 M 0.0191	43°	3.03	43.81	15.59	2.49
4	CdSO ₄ 8/3.H ₂ O 2)	3) luftbeständig	1. 0.0	42°	1. 0.0006 2. 0.0016 3. 0.0013 M 0.0011	43°	—	18.71	—	—
5	CaSO ₄ .2 H ₂ O	luftbeständig	1. 0.0	42°	1. 0.0	43°	—	20.9	—	—
6	FeSO ₄ .7 H ₂ O	verwitternd	1. 0.0965 2. 0.0724 3. 0.0257 4. 0.00	42°	1. 0.0173 2. 0.0206 3. 0.0184 M 0.0188	43°	5.14	45.4	19.39	2.99
7	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O	luftbeständig	1. 0.0	42°	1. 0.0	43°	—	27.6	—	—

8	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. . .	—	1. 0·0487 2. 0·0505 3. 0·0362	42°	1. 0·0305 2. 0·0403 3. 0·0411 M 0·0373	43°	1·34	44·8	13·49	7·18
9	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{(4)}$	verwitternd	1. 0·0274 2. 0·0050 3. 0·0048	42°	1. 0·0192 2. 0·0027 3. 0·0020	43°	1·43	44·85	3·74	0·239
II. Eisenzyanide:										
10	$\text{Na}_4[\text{FeCy}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	verwitternd	1. 0·1170 2. 0·0963 3. 0·0275 5. 0·0002	47°	1. 0·0296 2. 0·0279 3. 0·0446 M 0·0340	50°	3·44	37 19	35·57	9·59
11	$\text{K}_4[\text{FeCy}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{(4)}$	luftbeständig	1. 0·0154 2. 0·0204 3. 0·0119	47°	1. 0·0082 2. 0·0049 3. 0·0026	50°	1·88	12·8	1·56	0·36
12	$\text{Na}_2[\text{FeCy}_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	luftbeständig	1. 0·0	42°	1·0·0	43°	—	12·1	—	—
III. Verschiedene Verbindungen:										
13	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	verwitternd	1. 0·1280 2. 0·0686 3. 0·0837	42°	1. 0·0675 2. 0·0541 3. 0·0988 M 0·0735	43°	1·74	62·87	27·64	4·41
14	$\text{CdCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}^{(5)}$	luftbeständig	1. 0·0	42°	1. 0·0	43°	—	8·94	—	—
15	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	verwitternd	1. 0·0	42°	1. 0·0	43°	—	28·59	—	—
16	s. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Phlorogluzin)	verwitternd	1. 0·0	42°	1. 0·0	43°	—	22·23	—	—

Anmerkungen zu Tafel 3, Seite 188 und 189.

¹⁾ Verwittert, nach Dölter-Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, IV, S. 282.

Nach M. Rakusin und D. Brodski, Z. ang. Chem. 40, S. 110, an der Luft sehr beständig.

²⁾ Schering-Kahlbaum, D. Ap. V.

³⁾ Nach Mylius und Funk, Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 826.

⁴⁾ Wegen der in beiden Fällen stark schwankenden Werte wurden hier die beiden ersten Werte zur Berechnung des Faktors gegenübergestellt.

⁵⁾ Merck, pro an. Wassergehalt durch Analyse bestimmt.

Die Zahlen der Tafel 3 zeigen:

1. Die leicht verwitternden Salze Glaubersalz und Natriumferrozyanid haben bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nach zweieinhalb Stunden ihr Kristallwasser praktisch vollständig verloren. Der Gewichtsverlust ist rund der drei- und dreieinhalbfache gegenüber dem Verluste der unbelichteten Probe.

2. Von den untersuchten Hydraten zeigt der Eisenvitriol mit dem Faktor 5·14 die größte Beeinflussbarkeit durch ultraviolettes Licht. In zwei Stunden werden die locker gebundenen drei Mole Wasser⁴ vollständig abgegeben.

3. Die bei 43° beständigen Hydrate geben auch bei Bestrahlung kein H₂O ab, ausgenommen Kupfervitriol, welcher in eineinhalb Stunden 4·41 v. H an Gewicht verliert.

4. Daß Kadmiumsulfat, im Trockenschranke einen geringen Gewichtsverlust zeigt, nicht aber bei der Bestrahlung, erklärt sich daraus, daß die angegebenen 42° die Höchsttemperatur darstellen, die Durchschnittstemperatur aber tiefer liegt.

5. Der Gewichtsverlust bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ist der 1·34- bis 5·14-fache gegenüber dem Verluste im Trockenschranke.

Gesetzmäßigkeiten im Verhalten der Hydrate könnten erst an einem größeren Material festgestellt werden, zu welchem Zwecke diese Untersuchung fortgesetzt werden soll.

Zur Erklärung der beobachteten Tatsachen kann man vielleicht die Anschauung heranziehen, „daß im Sinne der Strahlungstheorie die Strahlung von einer hoch temperierten Lichtquelle in gewissem Sinne die gleiche ‚Temperatur‘ hat“ und „daß die bestrahlten Moleküle für sich in den Zustand versetzt werden, den sie bei sehr hoher Temperatur hätten“⁵.

⁴ Erich Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, S. 216, Steinkopff, Dresden und Leipzig 1917. ⁵ Luther im Bande „Chemie“ von „Die Kultur der Gegenwart“, S. 327, Teubner, Leipzig u. Berlin 1913.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XII

Über den Stromdurchgang durch Anoden, welche mit einer nicht löslichen Deckschicht bedeckt sind

Von

Wolf J. Müller

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

In einer früheren Arbeit¹ über den Einfluß von Deckschichten auf das Potential eines Metalles habe ich gezeigt, daß eine Deckschicht auf das Potential eines Metalles dadurch veredelnd wirkt, daß der Lokalstrom Metall-Elektrolyt in der Kette Deckschicht-Poren-Metall in den Poren einen Spannungsabfall $i_p \cdot w_p$ bewirkt. Durch Auswertung der Widerstände in Poren und Deckschicht durch die physikalischen Daten, die hiebei maßgebend sind, erhält man für das an einer solchen Elektrode gemessene Potential den Wert

$$\varepsilon = \varepsilon_{me} - \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \kappa' F}{\kappa (F_0 - F) + \kappa' F} \quad (1)$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in das Flächenbedeckungsgesetz erhält man, wie ich in einer Arbeit mit Konopicky² zeigte, ein Zeitgesetz für die Selbstpassivierung einer Elektrode,

$$t = M + N \log \frac{\varepsilon_{me} - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_s} \quad (2)$$

Diese Gleichung konnte von einer Reihe von Beispielen verifiziert werden.

Beobachtungen über das anodische Verhalten von Eisen in Natriumsulfatlösung sowie viele frühere Beobachtungen weisen darauf hin, daß sowohl bei reiner Bedeckungspassivität wie auch in vielen Fällen nach Eintritt chemischer Passivität auch die Deckschicht am Stromtransport beteiligt ist. Es war daher für die weitere Entwicklung der Passivitätstheorie von

¹ W. J. Müller, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 53, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 221. ² W. J. Müller und K. Konopicky, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 463, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 571.

Interesse, zu untersuchen, wie in verschiedenen Fällen diese Verteilung stattfindet.

Die hierfür gültigen Beziehungen ergeben sich durch Anwendung der Kirchhoffschen Sätze auf den Stromdurchgang einer teilweise bedeckten Elektrode. Zu diesem Zweck betrachten wir einen elektrischen Stromkreis, bestehend aus einer stromliefernden Zelle mit der elektromotorischen Kraft E , einem gesamten Widerstand mit Ausnahme des Widerstandes der Deckschicht und der Poren w_0 , in welcher das Potential der Kathode ε_k das Potential der Anode ε_A beträgt und der Widerstand in den Poren mit w_p , der Widerstand in der Schicht mit w_s , das Potential der Schicht mit ε_s , das Potential des Metalls mit ε_{me} bezeichnet wird.

Es gelten dann folgende Beziehungen:

$$i_s + i_p = i, \quad (3)$$

d. h. der Strom verzweigt sich in der Äquipotentialfläche über der Deckschicht zwischen Deckschicht und Poren. Für jeden dieser Stromkreise gelten nun die Beziehungen

$$E + \varepsilon_k - \varepsilon_{me} - i_p w_p - i w_0 = 0 \quad (4)$$

$$E + \varepsilon_k + \varepsilon_s - i_s w_s - i w_0 = 0. \quad (5)$$

Aus der Tatsache, daß wir die Fläche über der Deckschicht und die Fläche im Metall unter der Grenzschicht als Äquipotentialflächen betrachten können, muß die Summe der Spannungsabfälle in diesen Flächen gleich sein und wir erhalten die Gleichung

$$\varepsilon_s + i_s \frac{\partial}{\kappa' F} = \varepsilon_{me} + i_p \frac{\partial}{\kappa (F_0 - F)}, \quad (6)$$

in welcher wir nach Gleichung (3) $i_s = i - i_p$ setzen können. Wir erhalten so die Gleichung

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{me} = - (i - i_p) \frac{\partial}{\kappa' F} + i_p \frac{\partial}{\kappa (F_0 - F)}, \quad (7)$$

aus welcher sich durch Ordnen der Glieder Gleichung

$$i_p = \frac{\kappa (F_0 - F)}{\kappa (F_0 - F) + \kappa' F} \left[(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa' F}{\partial} + i \right] \quad (8)$$

ergibt.

Die Diskussion dieser Gleichung ergibt folgendes:

Die Größe des Porenstromes hängt in erster Linie ab von dem Ausdruck vor der Klammer. Für alle weiteren Betrachtungen

wollen wir annehmen, daß die Fläche $F_0 = 1 \text{ cm}^2$ ist, so daß i gleichzeitig die gesamte Stromdichte bedeutet. Aus den Ableitungen der früheren Abhandlung V ist bekannt, daß eine merkliche Wirkung erst bei hohen Abdeckungen eintritt, wobei $(F_0 - F)$ nur etwa 10^{-3} darstellt. Man sieht ohne weiteres, daß der Faktor vor der Klammer für sehr kleine κ' praktisch den Wert 1 besitzt, daß er etwa gleich 0.5 wird, wenn $\kappa' F = \kappa (F_0 - F)$ wird und er mit weitersteigendem κ' gegen Null konvergiert. Es entspricht dies der selbstverständlichen Feststellung, daß der Porenstrom um so kleiner wird, eine je bessere Leitfähigkeit die Deckschicht aufweist. Aus dem Klammerausdruck geht hervor, daß die Stromstärke, welche mit dem Faktor multipliziert wird, gleich

ist der Stromstärke $(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa' F}{\delta} + i$. Für die Diskussion der

Gleichung interessiert die Bedeutung des ersten Gliedes, welches offenbar als Korrektionsglied zu der Stromstärke i hinzukommt. Hiefür ergibt sich folgendes: Solange das Potential ε_s nicht die Zersetzungsspannung des betreffenden Anions an der Deckschicht erreicht hat, ist ε_s ein Diffusionspotential. Dementsprechend kann der durch die Potentialdifferenz $\varepsilon_s - \varepsilon_{me}$ hervorgerufene Strom im allgemeinen nur die Größe eines Reststromes besitzen und kann gegenüber einer endlichen Stromstärke i vernachlässigt werden. Hat ε_s den Wert der Zersetzungsspannung des Anions erreicht, so nimmt die Potentialdifferenz $\varepsilon_s - \varepsilon_{me}$ im stationären Zustand Werte bis zu schätzungsweise etwa 2 Volt an. Der Beitrag dieser elektromotorischen Kraft des Lokalstromes zur in der Klammer

stehenden Stromgröße hängt dann von $\frac{\kappa'}{\delta}$ ab, da F ja praktisch

gleich 1 gesetzt werden kann. δ zeigt nach bisherigen Versuchen Schwankungen der Größenordnung zwischen 10^{-2} und 10^{-6} je nach der Natur der Deckschicht. κ' kann zwischen 10^{-12} für gut isolierende Substanzen und etwa 1 bei Metall schwanken. Berechnet man mit einem mittleren δ von 10^{-4} , so schwankt der

Ausdruck $\frac{\kappa'}{\delta}$ zwischen 10^{-8} und 10^{-4} , also in sehr beträchtlichen

Grenzen. Da aber der vor der Klammer stehende Ausdruck einen entgegengesetzten Gang hat, nämlich mit steigendem κ' stark

abfällt, wird die Wirkung des hohen $\frac{\kappa'}{\delta}$ durch die Wirkung der

kleinen Größe vor der Klammer kompensiert. Zum Überblick über die Verhältnisse ist folgende Tabelle für verschiedene Fälle unter der Annahme $i = 1 \text{ Amp.}$, $F = 1$ (statt 0.999), $F_0 - F = 10^{-4}$, $\delta = 10^{-4}$, $\kappa = 10^{-2}$ berechnet. In der ersten Spalte stehen die verschiedenen κ' , in der zweiten Spalte der daraus berechnete Ausdruck vor der Klammer, in der dritten Spalte der Ausdruck

$(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa' F}{\delta}$ für die verschiedenen κ' , und in der letzten Spalte

der gesamte Porenstrom.

κ'	$\frac{(F_0 - F)\kappa}{\kappa(F_0 - F) + \kappa'F}$	$(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa'F}{\delta}$	$\left[(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa'F}{\delta} + i \right]$	i_p
10^{-12}	1	$2 \cdot 10^{-8}$	1.0	1.0
10^{-6}	0.5	$2 \cdot 10^{-2}$	1.02	0.51
10^{-5}	0.09	$2 \cdot 10^{-1}$	1.2	0.11
10^{-4}	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-0}$	3	$3 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	10^{-3}	$2 \cdot 10$	21	$2 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	10^{-4}	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-2}$
10^{-1}	10^{-5}	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-2}$
1	10^{-6}	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-2}$

$$\kappa = 10^{-2}; \quad \Omega^{-1}$$

$$F = 1 \text{ cm}^2$$

$$i = 1;$$

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{me} = 2$$

$$F_0 - F = 10^{-4} \text{ cm}^2$$

$$\delta = 10^{-4} \text{ cm}^2$$

$$i_p = \frac{\kappa(F_0 - F)}{\kappa(F_0 - F) + \kappa'F} \left[(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa'F}{\delta} + i \right]$$

Aus dieser Tabelle geht folgendes hervor: Bei kleinen κ' , d. h. einer isolierenden Deckschicht, ist der Porenstrom gleich dem Gesamtstrom. Mit steigendem κ' , d. h. mit steigender Leitfähigkeit der Deckschicht, geht der Porenstrom zurück bis zu einem anscheinend konstanten Grenzwert, der für große κ , d. h. gute Leitfähigkeit der Deckschicht, nur einige Prozent der gesamten Stromstärke beträgt. Je größer κ' ist, desto größer ist unter sonst gleichen Verhältnissen der Anteil des Lokalstromes am Porenstrom.

Die Bedeutung dieser Überlegung erhellt aus folgendem: In einer Reihe von Arbeiten wurde nachgewiesen, daß zur Aufrechterhaltung chemischer Passivität einer Metallanode eine bestimmte kritische Porenstromdichte vorhanden sein muß. Ist diese nicht vorhanden, so tritt das Phänomen der Bedeckungspassivität ein. Die obigen Betrachtungen geben nun ein Mittel an Hand, auch in dem Fall, daß sich an einer Anode im stationären Zustand Sauerstoff entwickelt, festzustellen, ob die Porenstromdichte ausreicht, das unterliegende Metall auch chemisch passiv zu machen.

Versuche, welche eine quantitative Auswertung dieser Beziehung gestatten, liegen in der Literatur noch nicht vor. Es lassen sich aber die Beobachtungen, welche über das anodische Verhalten von Eisen in konzentrierten Laugen (Krassa, Förster, Grube) gemacht wurden, quantitativ leicht erklären. Nach diesen Versuchen mit Eisen bei höheren Temperaturen bei niedrigen Stromdichten als Ferroeseisen, bei höheren Stromdichten als Ferrat in Lösung. Das Potential des einen Vorganges ist -0.85 , das Potential des zweiten Vorganges $+0.65$, gleichzeitig mit der Ferratbildung geht Sauerstoffentwicklung einher.

Nach den oben entwickelten Vorstellungen ist der Vorgang bei der Ferratbildung offenbar der, daß in den Poren das Eisen als Ferrat in Lösung geht, während die Sauerstoffentwicklung an der oxydischen Deckschicht mit dem Auge leicht feststellbar vor sich geht. Es liegt hier also ein typischer Fall von Stromverteilung zwischen Deckschicht und Poren im obigen Sinne vor. Grube hat das theoretische Potential der Ferratbildung aus Eisen nach der Lutherschen Regel zu -0.15 Volt ermittelt. Das praktisch beobachtete Potential betrug aber $+0.65$ Volt, demnach muß nach den obigen Betrachtungen der Potentialabfall in den Poren der Deckschicht 0.84 betragen.

Aus den Versuchen läßt sich die Verteilung des Stromes zwischen Deckschicht und Poren, d. h. zwischen Sauerstoffentwicklung und Ferratbildung, nicht entnehmen. Nimmt diese zu etwa 50% an, so ergibt sich für einen Versuch von Grube, Stromstärke 1 Amp., Stromdichte 3.33 , eine Stromdichte in den Poren von 1.76 Amp. Aus dieser Größe und dem Spannungsabfall in den Poren ergibt sich der Widerstand in den Poren zu 0.5 Ohm. Nimmt man die Dicke der Deckschicht zu 10^{-4} und die Leitfähigkeit zu 10^{-2} an, so ergibt sich die effektive Stromdichte in den Poren, also 85 Amp./cm², was in die Größenordnung der sonst ermittelten effektiv passivierenden Stromstärke von ungefähr 100 Amp./cm² fällt. In meinem Laboratorium sind Versuche im Gange, welche auf die experimentelle Ermittlung der hier maßgebenden Größen hinzielen und eine genauere Prüfung der oben entwickelten Gesetzmöglichkeiten gestattet.

Zusammenfassung.

Durch Anwendung der Kirchhoffschen Gesetze auf die Verteilung des Stromes zwischen Deckschicht und Poren einer bedeckten Anode, wurde für einen stationären Zustand für die Größe des Stromes in den Poren i_p der Ausdruck

$$i_p = \frac{\kappa(F_0 - F)}{\kappa(F_0 - F) + \kappa'F} \left[(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\partial}{\kappa'F} + i \right]$$

gefunden. Der Einfluß der maßgebenden Größe κ' wurde an Hand von Tabellen und der plausiblen Annahme über die Dimension der Eigenschaft der Deckschicht und der Poren diskutiert und dabei gefunden:

1. Bei schlecht leitenden Deckschichten entspricht der Strom in den Poren der gesamten Stromstärke i .
2. Mit steigender Leitfähigkeit der Deckschicht verschiebt sich die Stromleitung zugunsten der Deckschicht.
3. Der Lokalstrom Metall-Elektrolyt in den Poren der Deckschicht ist bis zur Erreichung der Zersetzungsspannung

des Anions praktisch gleich Null und erreicht höchstens Werte von einigen Milliampere, welche bei den praktischen Elektrolysen mit endlichen Stromdichten kaum ins Gewicht fallen.

Die Überlegungen wurden auf den Fall der Elektrolyse von Eisen in der Hitze von konzentrierten Laugen angewandt, und ergaben eine plausible Erklärung dafür, daß das praktisch beobachtete Potential der Ferratbildung $+0.66$ von dem theoretischen -0.15 abweicht, was sich so erklärt, daß die Potentialdifferenz von 0.83 Volt durch den Spannungsabfall in den Poren aufgebracht wird. Die Stromdichte in den Poren ergibt sich unter plausiblen Annahmen in der Größenordnung der auch sonst bei chemischer Passivierung beobachteten effektiven Stromdichte von ungefähr 100 Amp./cm^2 .

Zur Chemie der Halophyten

(II. Mitteilung)

Von

Julius Zellner und Eugen Zikmunda

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Im Anschluß an eine Untersuchung von Zellner¹ über die Mineralstoffverhältnisse der Halophyten wurde zunächst die Aschenanalyse einer weiteren Salzpflanze, nämlich des *Lepidium crassifolium* L. durchgeführt. Diese Pflanze zeigt keinen ausgesprochenen sukkulenten Habitus. Das Material stammte von einem der östlich vom Neusiedlersee gelegenen Salztümpel. Der Gesamtaschengehalt betrug 10·35%, die Analyse der Asche ergab folgendes Bild:

K	10·59 %	Cl	8·78 %
Na	21·43 %	SO ₄	32·09 %
Mg	3·46 %	PO ₄	4·32 %
Ca	3·36 %	SiO ₃ und Sand	5·04 %
Fe	0·72 %	CO ₃	9·37 %
Al	0·56 %	Verluste	0·28 %

Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den bei den früher durchgeführten Aschenanalysen erhaltenen Resultaten.

Des weiteren haben wir eine möglichst vollständige phytochemische Untersuchung einer Salzpflanze durchgeführt, um festzustellen, ob die Halophyten in bezug auf ihre organischen Bestandteile vielleicht besondere Eigentümlichkeiten aufweisen. Wir wählten hiezu die *Salicornia herbacea* L., weil bei dieser Art der Halophytencharakter besonders deutlich ausgeprägt ist.

Die Menge des in der Umgebung des Neusiedlersees gesammelten Materials betrug lufttrocken ungefähr 800 g. Es wurde zunächst mit Äther extrahiert. Den ziemlich festen, dunkelgrünen Rückstand verseifte man mit alkoholischer Kalilauge und trennte die unverseifbaren Anteile (A) von den verseifbaren (B) in bekannter Weise durch Ätherausschüttelung. Aus der Partie A, die eine rotgelbe, zähe Substanz darstellte, ließ sich durch Umlösen aus Essigester und wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol ein Körper vom F.P. 64° gewinnen, der die Eigenschaften eines Wachsalkohols zeigte.

Analyse: 3·488 mg Substanz gaben 4·495 mg H₂O und 10·494 mg CO₂, daher H = 14·42, C = 82·04 %.

Die gefundenen Werte kommen den für Cerylalkohol berechneten (H = 14·23, C = 81·58 %) zwar ziemlich nahe, doch sind die Schmelzpunkte so verschieden, daß wohl nicht an Identität gedacht werden kann. Für eine nähere Untersuchung war die verfügbare Substanzmenge zu gering.

¹ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 611, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 585.

Aus den Mutterlaugen des erwähnten Stoffes ließ sich noch ein höher schmelzender, gut kristallisierender Körper isolieren, der die Sterinreaktionen zeigte und augenscheinlich mit dem als Hessesches Sterin bezeichneten Steringemenge identisch war.

Der verseifte Anteil (B) wurde mit Mineralsäure zerlegt, die abgeschiedenen Säuren im Vakuum getrocknet und mit Petroläther extrahiert. Der darin unlösliche Anteil besteht aus amorphen Harzsäuren von braunschwarzer Farbe, die nicht weiter untersucht wurden, der in Petroläther lösliche Anteil enthielt flüssige und feste Fettsäuren. Die letzteren zeigten nach der Reinigung eine Schmelzlinie von 54–65°. In der bei der Abscheidung der Fett- und Harzsäuren sich ergebenden sauren wässerigen Lösung konnten Glycerin und Cholin auf bekannte Art nachgewiesen werden.

Der nach der Behandlung des Pflanzenpulvers mit Äther hergestellte Alkoholextrakt wurde zunächst mit heißem Wasser behandelt, wobei sich Phlobaphene in relativ reichlicher Menge abschieden. Sie stellten eine sehr dunkle, amorphe Masse dar, deren wässerig-alkoholische Lösung ähnliche Reaktionen gab, wie die unten zu erwähnenden Gerbstoffe. Die nach der Filtration der Phlobaphene erhaltene wässerige Lösung schied bei starkem Einengen eine reichliche Menge von anorganischen Salzen aus, entsprechend dem großen Mineralstoffgehalt der Pflanze. Man filtrierte diese Kristallisation ab, verdünnte mit Wasser und fällte die Lösung mit Bleizucker.

Der so erhaltene gelbe Niederschlag enthielt Gerbstoffe, die nach dem Entbleien und Eindampfen im Vakuum als bräunliche, amorphe Masse erhalten wurden.

Reaktionen der Gerbstoffe: Ferrichlorid gibt eine olivgrüne Färbung, Bromwasser, Kochsalzgelatine, Ätzbaryt liefern braune Fällungen, Uranyl und Kupferazetat fallen nicht.

Das Filtrat des Bleiniederschlages wurde entbleit und im Vakuum eingeengt. Die so erhaltene Lösung gab mit kieselwolframsaurem Natron eine reichliche Fällung, die man abfiltrierte, mit kaltem Wasser wusch, dann mit Ätzbaryt versetzte und samt diesem zur Trockene brachte. Den Rückstand zog man mit starkem Alkohol aus, der eine sirupöse Substanz in Lösung brachte. Beim Versetzen dieses Sirups mit Salzsäure und Goldchlorwasserstoffsäure fiel ein gut kristallisierendes Golddoppelsalz aus. Zur Reinigung mußte wegen der hartnäckig anhaftenden anorganischen Salze wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert werden. Schließlich erhielt man gelbe, tafelförmige Kristalle vom F. P. 196–198°.

Analyse: 0.1926 g Goldsalz ergaben 0.0828 g Gold, somit $\text{Au} = 42.99\%$.

Aus dem Goldsalz erhielt man durch Fällung des Goldes mit Schwefelwasserstoff und Einengen der Lösung das Chlorhydrat, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 228° schmolz.

Analyse: 6.288 mg Substanz gaben 4.334 mg H_2O und 9.062 mg CO_2 , daher $H = 7.71$, $C = 39.30\%$. 10.127 mg Substanz lieferten 0.801 cm³ Stickstoff (bei 738.5 mm und 22°), somit $N = 8.89\%$.

Aus diesen Analysendaten und aus den Eigenschaften des Körpers folgt, daß es sich hier um *Betain* handelt (berechnet $Au = 42.98\%$; Chlorhydrat: $H = 7.87\%$, $C = 39.08\%$, $N = 9.12\%$). Die Menge des Betains war nicht unbedeutend. Sein Vorhandensein dürfte als ein charakteristisches chemisches Merkmal der Familie der Chenopodiaceen und nicht als eine durch den Halophytencharakter bedingte Erscheinung zu deuten sein.

Im Filtrat der Betainfällung konnte nach Entfernung des überschüssigen Kieselwolframats noch Invertzucker durch Darstellung des Phenylsazons nachgewiesen werden, das nach einigen Kristallisationen den F.P. 203° zeigte. Die Lösung des Zuckers zeigte Linksdrehung.

Im Wasserauszug der Pflanze fanden sich beträchtliche Mengen von kolloidalen Polysacchariden, die aber nicht weiter untersucht wurden, sowie reichliche Mengen von Alkalisalzen. Von Säuren konnte Oxalsäure nach dem Fleischerschen Verfahren isoliert werden. Ihr Vorkommen in *Salicornia* ist bereits bekannt, doch konnten wir entgegen früheren Angaben nur relativ kleine Mengen der Säure gewinnen.

Die Säure wurde nach öfterem Umkristallisieren aus Wasser in glasglänzenden, bei 100° im Kristallwasser schmelzenden Prismen erhalten.

Analyse: 5.502 mg der lufttrockenen Substanz gaben 2.303 mg H_2O und 3.957 mg CO_2 , entsprechend $H = 4.68$, $C = 19.61\%$. Berechnet für $C_2H_2O_4 + 2 H_2O$: $H = 4.79$, $C = 19.04\%$.

Schließlich wurden, um ein ungefähres Bild der quantitativen Zusammensetzung der Pflanze zu gewinnen, noch folgende Bestimmungen ausgeführt:

Ätherextrakt	1.29 %	Wasserlösliche Polysaccharide	12.89 %
Wasserextrakt	39.28 %	Gesamtstickstoff (nach Kjeldahl)	1.41 %
Extraktasche	20.75 %	Proteinstickstoff (nach Stutzer)	0.89 %
Reduzierender Zucker (nach Allihn)	0.76 %	Rohfaser (Wenderverfahren)	20.74 %
Gerbstoffe (nach der offiziellen Methode)	3.51 %	Pentosane (nach Tollens)	19.32 %
Freie Säure (als KOH berechnet)	0.73 %	Methylpentosane (nach Ishida, Migaku und Tollens)	1.29 %
		Gesamtasche	23.14 %

Die Zahlen bedeuten Prozente der Trockensubstanz.

Es zeigt sich, daß die quantitativen Verhältnisse bei *Salicornia*, mit Ausnahme des hohen Mineralstoffgehaltes, von denen anderer krautiger Gewächse nicht auffallend verschieden sind.

Zur Chemie der höheren Pilze

(XXI. Mitteilung)

Über *Polyporus sulfureus* L. und *Lentinus squamosus* Schroet.

Von

Julius Zellner und Eugen Zikmunda

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

1. *Polyporus sulfureus* L.

Bezüglich dieser Art liegen bereits einige chemische Angaben vor, u. zw. über ein glykosidspaltendes¹ und ein proteolytisches² Ferment, eine Oxydase³ und über Fumarsäure⁴. Das Material wurde im Herbst in der Nähe von Gumpoldskirchen an zwei benachbarten Bäumen, einer Weide und einer Ulme, gesammelt und wog lufttrocken 6 kg.

Aus dem stark eingeeengten Petrolätherauszug schied sich beim Erkalten ein kristallinischer Stoff aus, der, einigemal aus Essigester umkristallisiert, in mikroskopischen, bei 265° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln ausfiel. Der Körper gibt keine Sterinreaktionen, obwohl die Analyse auf einen sterinartigen Stoff hinwies. Seine geringe Menge erlaubte keine nähere Untersuchung.

Analyse: 3·276 mg Substanz gaben 3·253 mg H₂O und 9·583 mg CO₂, somit H = 11·11, C = 79·79 %.

Nach Abscheidung dieses Stoffes wurde das Rohfett vollends vom Petroläther befreit. Es zeigte folgende Konstanten: Säurezahl 92·0, Verseifungszahl 173·1, Jodzahl (nach Margosches) 58·4, Unverseifbares 25·16%. Man verseifte es mit alkoholischer Lauge und trennte in bekannter Weise die unverseifbaren Anteile (A) von den verseiften (B).

Die Partie (A) stellte einen orangegelben Kristallbrei dar, den man durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol bald farblos erhalten konnte. Die gereinigte Substanz wurde in einer relativ großen Menge warmen Äthers aufgenommen, aus dem sich beim Erkalten ein Körper in pulveriger Form ausschied. Durch Umfällen aus Alkohol und Essigester, worin er in der Kochhitze gut, in der Kälte aber sehr wenig löslich ist, konnte er leicht gereinigt werden und zeigte dann den F. P. 112–114°. Unter dem Mikroskop erwies er sich aus kugeligen, sphärökristallinen Gebilden bestehend und diese charakteristische

¹ Bourquelot, Bull. de la soc. mycologique de France, Bd. X, 1894. ² Derselbe ebenda, Bd. XV, 1899. ³ Derselbe ebenda, Bd. XII, 1895. ⁴ Fehlings Handwörterbuch, Artikel Boletus.

Beschaffenheit wies darauf hin, daß ein zerebrinartiger Stoff vorliege, obwohl der F. P. niedriger als sonst gefunden wurde. Doch hat Z e l l n e r bei *Polyporus betulinus*⁵ Ähnliches beobachtet. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Richtigkeit unserer Annahme.

4.707 mg Substanz lieferten 0.110 cm³ Stickstoff (743 mm, 26°), daher $N = 2.63\%$.

Die Ätherlösung, aus der sich der zerebrinartige Stoff ausgeschieden hatte, lieferte nach starkem Einengen ein in Nadeln kristallisierendes Produkt, das, aus 80%igem Alkohol umgefällt, eine Schmelzlinie von 146—154° aufwies und durch seine Reaktionen sich als ein Gemisch von Ergosterin und Fungisterin erwies.

Da die direkte Trennung der beiden Körper sehr mühsam ist⁶, versuchten wir, das Verfahren, welches W i n d a u s⁷ zur Trennung von Sitosterin und Stigmasterin angewandt hatte, zu benützen. Demgemäß wurden die beiden Stoffe mit Essigsäureanhydrid in die Azetylprodukte umgewandelt und diese nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in die Azetylbromide übergeführt. Zu diesem Zweck löste man in möglichst wenig Äther und versetzte die Lösung mit einer 5%igen Brom-Eisessiglösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Die in Lösung gebliebenen Azetylbromide wurden nun in sechs Fraktionen mit 75%igem Alkohol gefällt. Jede Fraktion wurde nun getrocknet und durch Reduktion und darauffolgende Verseifung wieder in die Muttersubstanz zurückgeführt. Das Endprodukt der ersten Fraktion schmolz bei 163—165°, das der letzten bei 146°. Da nach den Angaben der Literatur⁸ das Ergosterin bei 165° und das Fungisterin bei 144° schmilzt, ist es nicht zweifelhaft, daß nach dem Windausschen Verfahren, eine Trennung des Ergosterins vom Fungisterin erreicht werden kann. Die beiden Substanzen wurden schließlich rein erhalten. Von Analysen haben wir angesichts des unzweifelhaften Tatbestandes abgesehen.

Die wässerige Seifenlösung (B) wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die Fettsäuren als braune, halb feste Masse abschieden. Die Jodzahl betrug 65. Wir haben nun zur Abkürzung des Verfahrens dieses Säuregemisch direkt der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach H a z u r a⁹ unterworfen. Das Oxydationsprodukt wurde zunächst zur Gewinnung der unveränderten Fettsäuren mit Petroläther erschöpfend extrahiert. Das darin lösliche Säuregemisch wurde auf der Tonplatte von öligen Anteilen befreit und zeigte nach dem Umfällen aus 60%igem Alkohol eine Schmelzlinie von 59—65°. Durch eine nachfolgende fraktio-

⁵ Monatsh. Chem. 34, 1912, S. 331, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 121, 1912, S. 1337.

⁶ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 671, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 671. ⁷ Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 3682. ⁸ Meyer-Jacobsen, Org. Chemie II. Bd., 4. Teil, S. 230.

⁹ Monatsh. Chem. 9, 1838, S. 180 und 193, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 97, 1883, S. 180 und 193.

nierte Fällung der Magnesiumsalze gelang es ohne Schwierigkeit, zu chemischen Individuen zu kommen. Zunächst wurde Stearinsäure mit dem F.P. 68—69° isoliert.

Analyse: 5·531 mg Substanz lieferten 6·266 mg H₂O und 15·403 mg CO₂, somit H = 12·68, C = 75·95%. Ber. für C₁₈H₃₆O₂: H = 12·76, C = 75·98%.

Weiters konnte Palmitinsäure mit dem F.P. 62° rein gewonnen werden.

Analyse: 5·811 mg Substanz gaben 6·697 mg H₂O und 16·0 mg CO₂, daher H = 12·89, C = 75·09%. Berechnet für C₁₆H₃₂O₂: H = 12·59, C = 74·92%.

Die in Petroläther unlöslichen, oxydierten Fettsäuren waren in Äther völlig löslich und erwiesen sich als bloß aus Dioxystearinsäure bestehend, die aus Alkohol umkristallisiert wurde und den F.P. 126° zeigte.

Analyse: 4·622 mg Substanz gaben 4·633 mg H₂O und 11·548 mg CO₂, daher H = 11·22, C = 68·13%. Berechnet für C₁₈H₃₆O₄: H = 11·47, C = 68·29%.

Tetra- und Hexaoxysäuren konnten nicht festgestellt werden. Das ursprüngliche Säuregemisch bestand somit im wesentlichen aus Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. In dem sauren wässrigen Filtrat der Fettsäuren fanden sich Cholin und Phosphorsäure.

Der Ätherauszug des Pilzes war gering und bildete eine braune, pulverige Masse, die man zunächst mit Wasser auskochte. Dabei ging ein kristallisierender Stoff in Lösung, der durch Umfällen aus heißem Wasser, unter Tierkohlezusatz, gereinigt wurde. Er war saurer Natur, schmolz in der geschlossenen Kapillare bei 284° und erwies sich seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als Fumarsäure.

Analyse: 4·324 mg Substanz gaben 1·612 mg H₂O und 6·591 mg CO₂, entsprechend H = 4·16, C = 41·57%. Ber. für C₄H₄O₄: H = 3·48, C = 41·37%.

Der in Wasser unlösliche Anteil des Ätherauszuges wurde mit alkoholischem Kali verseift. Der unverseifbare Anteil bestand im wesentlichen aus dem früher erwähnten Ergosterin-Fungisteringemisch, aus dem verseiften Anteil ließen sich durch verdünnte Schwefelsäure Harzsäuren abscheiden, die nach dem Waschen und Trocknen ein bräunliches Pulver darstellten. Doch gelang es nicht, durch Anwendung verschiedener Extraktionsmittel zu kristallinen Substanzen zu gelangen.

Aus dem Alkoholauszug des Pilzes schied sich nach starkem Einengen eine kristallisierte Substanz aus, die durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol unter Tierkohlezusatz gereinigt wurde. Sie erwies sich als das saure Kaliumsalz der Oxalsäure. Der Stoff enthielt kein Kristallwasser.

Analyse: 0·3585 g der bei 130° getrockneten Substanz lieferten 0·2473 g Kaliumsulfat, entsprechend 30·96% K. Berechnet für KHC₂O₄: K = 30·52%.

Die vom Kaliumoxalat abfiltrierte Lösung wurde mit Bleiazetat von gerbstoffartigen Stoffen befreit, sodann vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit und zur Sirupdicke eingeeengt. Allmählich schied sich eine erhebliche Menge einer kristallisierten Substanz aus, die, einigemal aus

wässrigem Alkohol umgefällt, bei 165° schmolz und leicht als Mannit identifiziert werden konnte.

Analyse: 5.418 mg Substanz gaben 3.920 mg H₂O und 7.869 mg CO₂, daher H = 8.09, C = 39.61%. Berechnet für C₆H₁₄O₆: H = 7.75, C = 39.54%.

Mykose und basische Stoffe konnten aus dem Alkoholauszug nicht isoliert werden. Der Wasserauszug des Pilzes wurde nicht untersucht.

2. *Lentinus squamosus* Schroet. (syn. *L. lepideus* Bull.)

Diese Art war kürzlich hinsichtlich ihrer Harzstoffe untersucht worden¹⁰. Dabei wurden auch einige andere Körper isoliert, worüber kurz berichtet werden soll.

Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges lieferte beim Einengen eine nicht unerhebliche Kristallisation; dieser Stoff läßt sich durch Umfällen aus 80%igem Weingeist leicht reinigen und zeigte schließlich den F.P. 165°. Eigenschaften und Analyse ließen den Körper als Mannit erkennen.

Analyse: 6.072 mg Substanz gaben 4.341 mg H₂O und 8.702 mg CO₂, somit H = 8.04, C = 39.18%.

4.177 mg Substanz gaben 2.975 mg H₂O und 6.042 mg CO₂, daher H = 7.97, C = 39.45%. Berechnet für C₆H₁₄O₆: H = 7.75, C = 39.54%.

Die dunkel gefärbte Mutterlauge enthielt eine kleine Menge phlobaphenartiger Stoffe, die durch Fällung mit Bleiazetat beseitigt wurden. Das entbleite Filtrat lieferte mit Phenylhydrazin in nennenswerter Menge Phenylglukosazon, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde (F.P. 206°). Außerdem ließ sich in dieser Lösung Cholin (durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid und kieselwolframsaurem Natrium) nachweisen.

Der wässrige Auszug des Pilzes ist sehr dunkel gefärbt. Die sauren Bestandteile wurden soweit als möglich mit Bleiazetat gefällt, doch ließen sich aus dieser Bleifällung außer Phosphor- und Schwefelsäure keine definierbaren Substanzen isolieren.

Das Filtrat engte man nach dem Entbleien ein und fällte mit Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure die Polysaccharide. Die amorphe, klumpige Ausscheidung hydrolysierte man durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure und entfernte die letztere durch Schütteln mit Bleihydroxyd und hierauf mit Silberoxyd. Das eingedampfte Filtrat stellte eine sirupöse Masse dar, in der sich bloß Glukose, aber keine Mannose und keine Galaktose nachweisen ließ. Die Oxydation mit Salpetersäure lieferte bloß Oxalsäure, keine Schleimsäure. Auch Pentosen waren in den Polysacchariden nicht aufzufinden.

¹⁰ Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 146, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 146.

nierte Fällung der Magnesiumsalze gelang es ohne Schwierigkeit, zu chemischen Individuen zu kommen. Zunächst wurde Stearinsäure mit dem F. P. 68—69° isoliert.

Analyse: 5·531 mg Substanz lieferten 6·266 mg H₂O und 15·403 mg CO₂, somit H = 12·68, C = 75·95%. Ber. für C₁₈H₃₆O₂: H = 12·76, C = 75·98%.

Weiters konnte Palmitinsäure mit dem F. P. 62° rein gewonnen werden.

Analyse: 5·811 mg Substanz gaben 6·697 mg H₂O und 16·0 mg CO₂, daher H = 12·89, C = 75·09%. Berechnet für C₁₆H₃₂O₂: H = 12·59, C = 74·92%.

Die in Petroläther unlöslichen, oxydierten Fettsäuren waren in Äther völlig löslich und erwiesen sich als bloß aus Dioxystearinsäure bestehend, die aus Alkohol umkristallisiert wurde und den F. P. 126° zeigte.

Analyse: 4·622 mg Substanz gaben 4·633 mg H₂O und 11·548 mg CO₂, daher H = 11·22, C = 68·13%. Berechnet für C₁₈H₃₆O₄: H = 11·47, C = 68·29%.

Tetra- und Hexaoxysäuren konnten nicht festgestellt werden. Das ursprüngliche Säuregemisch bestand somit im wesentlichen aus Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. In dem sauren wässrigen Filtrat der Fettsäuren fanden sich Cholin und Phosphorsäure.

Der Ätherauszug des Pilzes war gering und bildete eine braune, pulverige Masse, die man zunächst mit Wasser auskochte. Dabei ging ein kristallisierender Stoff in Lösung, der durch Umfällen aus heißem Wasser, unter Tierkohlezusatz, gereinigt wurde. Er war saurer Natur, schmolz in der geschlossenen Kapillare bei 284° und erwies sich seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als Fumarsäure.

Analyse: 4·324 mg Substanz gaben 1·612 mg H₂O und 6·591 mg CO₂, entsprechend H = 4·16, C = 41·57%. Ber. für C₄H₄O₄: H = 3·48, C = 41·37%.

Der in Wasser unlösliche Anteil des Ätherauszuges wurde mit alkoholischem Kali verseift. Der unverseifbare Anteil bestand im wesentlichen aus dem früher erwähnten Ergosterin-Fungisteringemisch, aus dem verseiften Anteil ließen sich durch verdünnte Schwefelsäure Harzsäuren abscheiden, die nach dem Waschen und Trocknen ein bräunliches Pulver darstellten. Doch gelang es nicht, durch Anwendung verschiedener Extraktionsmittel zu kristallinen Substanzen zu gelangen.

Aus dem Alkoholauszug des Pilzes schied sich nach starkem Einengen eine kristallisierte Substanz aus, die durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol unter Tierkohlezusatz gereinigt wurde. Sie erwies sich als das saure Kaliumsalz der Oxalsäure. Der Stoff enthielt kein Kristallwasser.

Analyse: 0·3585 g der bei 130° getrockneten Substanz lieferten 0·2473 g Kaliumsulfat, entsprechend 30·96% K. Berechnet für KHC₂O₄: K = 30·52%.

Die vom Kaliumoxalat abfiltrierte Lösung wurde mit Bleiazetat von gerbstoffartigen Stoffen befreit, sodann vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit und zur Sirupdicke eingengt. Allmählich schied sich eine erhebliche Menge einer kristallisierten Substanz aus, die, einigemal aus

wässrigem Alkohol umgefällt, bei 165° schmolz und leicht als Mannit identifiziert werden konnte.

Analyse: 5·418 mg Substanz gaben 3·920 mg H₂O und 7·869 mg CO₂, daher H = 8·09, C = 39·61%. Berechnet für C₆H₁₄O₆: H = 7·75, C = 39·54%.

Mykose und basische Stoffe konnten aus dem Alkoholauszug nicht isoliert werden. Der Wasserauszug des Pilzes wurde nicht untersucht.

2. *Lentinus squamosus* Schroet. (syn. *L. lepideus* Bull.)

Diese Art war kürzlich hinsichtlich ihrer Harzstoffe untersucht worden¹⁰. Dabei wurden auch einige andere Körper isoliert, worüber kurz berichtet werden soll.

Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges lieferte beim Einengen eine nicht unerhebliche Kristallisation; dieser Stoff läßt sich durch Umfällen aus 80%igem Weingeist leicht reinigen und zeigte schließlich den F.P. 165°. Eigenschaften und Analyse ließen den Körper als Mannit erkennen.

Analyse: 6·072 mg Substanz gaben 4·341 mg H₂O und 8·702 mg CO₂, somit H = 8·04, C = 39·18%.

4·177 mg Substanz gaben 2·975 mg H₂O und 6·042 mg CO₂, daher H = 7·97, C = 39·45%. Berechnet für C₆H₁₄O₆: H = 7·75, C = 39·54%.

Die dunkel gefärbte Mutterlauge enthielt eine kleine Menge phlobaphenartiger Stoffe, die durch Fällung mit Bleiazetat beseitigt wurden. Das entbleite Filtrat lieferte mit Phenylhydrazin in nennenswerter Menge Phenylglukosazon, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde (F.P. 206°). Außerdem ließ sich in dieser Lösung Cholin (durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid und kieselwolframsaurem Natrium) nachweisen.

Der wässrige Auszug des Pilzes ist sehr dunkel gefärbt. Die sauren Bestandteile wurden soweit als möglich mit Bleiazetat gefällt, doch ließen sich aus dieser Bleifällung außer Phosphor- und Schwefelsäure keine definierbaren Substanzen isolieren.

Das Filtrat engte man nach dem Entbleien ein und fällte mit Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure die Polysaccharide. Die amorphe, klumpige Ausscheidung hydrolysierte man durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure und entfernte die letztere durch Schütteln mit Bleihydroxyd und hierauf mit Silberoxyd. Das eingedampfte Filtrat stellte eine sirupöse Masse dar, in der sich bloß Glukose, aber keine Mannose und keine Galaktose nachweisen ließ. Die Oxydation mit Salpetersäure lieferte bloß Oxalsäure, keine Schleimsäure. Auch Pentosen waren in den Polysacchariden nicht aufzufinden.

¹⁰ Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 146, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 146.

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XXII. Zur Chemie der Rinden

(VII. Mitteilung)

Von

Norbert Fröschl, Julius Zellner und Eugen Zikmunda

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

24. Schwarzer Maulbeerbaum (*Morus nigra* L.).

Bearbeitet von Eugen Zikmunda.

Das Rindenmaterial war im Frühling in der Umgebung von Eisenstadt gesammelt worden. Es kam nur glatte Rinde von jungen Zweigen und Ästen zur Verwendung; die Menge betrug lufttrocken 5 kg.

1. Der Petrolätherauszug, der eine tiefgrüne salbenartige Masse bildete, wurde mit alkoholischer Lauge verseift, nach Entfernung des Alkohols mit Wasser aufgenommen und oftmals mit Äther ausgeschüttelt. Dabei ergaben sich drei Schichten: eine ätherische Lösung (A), eine wässrige Seifenlösung (B) und ein zwischen beiden schwebender Niederschlag (C).

Die Lösung (A) ergab nach dem Abdestillieren des Äthers einen rotgelben salbigen Rückstand, aus dem sich durch Umlösen aus Essigester und Alkohol unschwer eine farblose kristallinische Substanz gewinnen ließ. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol konnte man bald als schwerst löslichen Anteil das Hessesche Phytosterin herausarbeiten, das durch den Fp. 132°, die Sterinreaktionen und die Analyse als solches erkannt wurde.

Analyse: 6.121 mg Substanz gaben 6.323 mg H₂O und 17.897 mg CO₂, somit H = 11.56, C = 79.74%.

Aus den Mutterlaugen des Phytosterins wurde eine geringe Menge eines bei 78—79° schmelzenden Körpers isoliert, der sich reichlicher im Ätherauszug vorfand und sich als Cerylalkohol erwies.

Die Partie (C) bestand aus dem Natronsalz einer Fettsäure. Es wurde im heißen Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Fettsäure zeigte nach einigen Kristallisationen aus wasserhaltigem Alkohol den konstanten F.P. 54° und ist offenbar mit Myristinsäure identisch.

Analyse: 6.537 mg Substanz lieferten 6.962 mg H_2O und 17.598 mg CO_2 , somit $H = 11.92$, $C = 73.41\%$. Berechnet für $C_{14}H_{28}O_2$: $H = 12.37$, $C = 73.61\%$.

Die Seifenlösung (B) wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Ausscheidung mit Wasser gut gewaschen und getrocknet, worauf die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren in bekannter Weise erfolgte.

Die gesättigten Fettsäuren ließen sich durch Umfällen aus Alkohol unter Tierkohlezusatz leicht reinigen; sie zeigten eine Schmelzlinie von $53-64^\circ$ und einen Neutralisationswert 216. Die Trennung erfolgte durch die Fraktionierung der Magnesiumsalze. Aus der Kopffraktion ließ sich Stearinsäure vom F.P. 69° isolieren.

Analyse: 3.816 mg Substanz gaben 4.346 mg H_2O und 10.648 mg CO_2 , daher $H = 12.74$, $C = 76.09\%$. Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$: $H = 12.77$, $C = 75.98\%$.

Aus den Endfraktionen konnte man Myristinsäure gewinnen. Palmitinsäure war nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Die ungesättigten Fettsäuren (Jodzahl 165) wurden der Oxydation nach H a z u r a unterworfen. Die erhaltenen Oxy-säuren gaben bei andauernder Extraktion mit Äther an diesen keine greifbaren Mengen ab, so daß die Abwesenheit von Dioxy-säuren anzunehmen ist. Hingegen ließ sich durch Auskochen der Oxy-säuren mit viel heißem Wasser in reichlicher Menge Sativinsäure gewinnen, die in gut kristallisiertem Zustande (F.P. 173°) erhalten wurde.

Analyse: 3.839 mg Substanz gaben 3.594 mg H_2O und 8.692 mg CO_2 , somit $H = 10.48$, $C = 61.74\%$. Berechnet für $C_{18}H_{36}O_6$: $H = 10.42$, $C = 62.02\%$.

In den Mutterlaugen der Sativinsäure fand sich eine Substanz vom ziemlich konstanten F.P. $162-163^\circ$ vor, deren Identifizierung nicht gelang.

Hexaoxystearinsäuren konnten nicht nachgewiesen werden. Nach diesem Befunde bestehen die nativen ungesättigten Säuren ganz überwiegend aus Linolsäuren.

In der sauren Lösung, die nach der Abscheidung der Fettsäuren sich ergab, ließen sich Glyzerin und Phosphorsäure nachweisen.

2. Der Ätherauszug, seiner Menge nach geringfügig und eine feste, dunkelgrüne Masse darstellend, wurde so wie der Petrolätherauszug durch Verseifung aufgearbeitet. Der unverseifbare Anteil ließ sich durch Umfällen aus Essigester leicht rein erhalten und lieferte als Hauptbestandteil einen Körper vom F.P. 79° , der aus Alkohol und Holzgeist gallertig, aus Essigester oder Trichloräthylen aber kristallisiert in glänzenden Blättchen ausfiel und weder Harz- noch Sterinreaktionen zeigte. Es lag Cerylalkohol vor.

Analyse: 3.908 mg Substanz lieferten 4.889 mg H_2O und 11.637 mg CO_2 , somit $H = 14.00$, $C = 81.20\%$. Berechnet für $C_{26}H_{54}O$: $H 14.23$, $C = 81.58\%$.

Die verseifbaren Anteile des Ätherauszuges bestanden aus dunklen, amorphen Harzsäuren, aus denen mit indifferenten Lösungsmitteln keine individualisierbaren Stoffe herauszuholen waren. Auch die Kalischmelze ergab keine kristallinen Produkte, lieferte jedoch greifbare Mengen von Buttersäure. Die letztere wurde durch Destillation der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze gewonnen und in Form des grünen, gut kristallisierenden Kupfersalzes zur Analyse gebracht.

Analyse: 0.2071 g des bei 130° getrockneten Kupfersalzes gaben nach dem Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen 0.0677 g CuO , somit $Cu = 26.12\%$. Berechnet für $Cu (C_4H_7O_2)_2$: $Cu = 26.75\%$.

3. Der Alkoholauszug gab bei der Behandlung mit Wasser eine reichliche Ausscheidung von *Phlobaphenen*, die nicht weiter untersucht wurden. Der in Wasser lösliche Anteil enthielt beträchtliche Mengen von Gerbstoffen.

Reaktionen: Ferrichlorid gibt Grünfärbung, beim Kochen eine dunkelbraune Fällung; Bleiazetat, Kochsalzgelatine: gelbe Niederschläge; Kupferazetat: gelbgrüne Fällung; Bromwasser, Kaliumbichromat: braune Fällungen.

Nach Beseitigung der Gerbstoffe mit Bleiazetat und des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff ließen sich im Filtrat kleine Mengen reduzierenden Zuckers nachweisen. Das Phenylsazon desselben bildete gelbe Kristalle vom F.P. 204° . Organische Basen wurden nicht gefunden.

Der Wasserauszug der Rinde wurde nicht untersucht.

Nachtrag zu 3. Grauerle (*Alnus incana* L.) bearbeitet von N. Fröschl und J. Zellner.

Aus früher angegebenen Gründen¹ haben wir die seinerzeit von Röglspurger² durchgeführte Analyse der Grauerlenrinde wiederholt. Das Material, junge borkenlose Ast- und Stammrinde, wog lufttrocken 3 kg.

Der Petrolätherauszug, eine dicksalbige, schwarzgrüne Masse darstellend, löst sich vollständig in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich ein grüngefärbter Niederschlag ab (A), den man absaugt. Die ablaufende Lösung wird zum Teil vom Alkohol befreit und mit alkoholischer Kalilauge anhaltend verseift. Das Reaktionsprodukt wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, wobei dieser eine relativ große Substanz-

¹ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 177, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 176.

² Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 272, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 258.

menge (B) aufnimmt. Der in Äther unlösliche Anteil, die Seifenlösung, wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und liefert dabei eine ziemlich feste, schwarzgrüne Abscheidung (C).

Der Anteil (A) wird zuerst einigemal aus Essigester umgefällt, um die Chlorophyllabkömmlinge zu beseitigen. Darauf folgt eine Fraktionierung aus Alkohol. Andere Lösungsmittel, wie Benzol, Chloroform, Azeton, Holzgeist, haben sich nicht bewährt. Die in Alkohol schwerst löslichen Fraktionen werden am besten im Soxhlet fraktioniert mit Petroläther extrahiert. Man wechselt die Extraktionsflüssigkeiten so lange, bis sich beim Erkalten die in Lösung gegangene Substanz nicht flockig oder pulverig, sondern kristallisiert abscheidet. Der nunmehr in der Hülse verbliebene Anteil wird oftmals aus heißem Alkohol oder Petroläther umkristallisiert. Auch ein Gemisch von viel Alkohol oder Holzgeist mit wenig Chloroform ist zweckdienlich. Immerhin ist die Reindarstellung des Körpers mühsam und zeitraubend. Schließlich zeigt er den F.P. 236° (unkorr.). Aus Alkohol kristallisiert er in büschelig oder sternförmig gruppierten Prismen oder Nadeln, die undurchsichtig weiß erscheinen und bisweilen Perlmutterglanz zeigen, aus Petroläther in harten, körnigen Kristallen, die wenig gut ausgebildet sind und unter dem Mikroskop sphenoidische oder tetraedrische Formen mit gekrümmten Flächen darbieten. Der Stoff ist in Äthyl- und Methylalkohol sehr schwer, in Petroläther, Äther und Azeton ziemlich schwer, besser in Essigester, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig löslich. Die Cholestolreaktion liefert eine tiefpurpurne, bleibende Färbung, die Hesse-Salkowskische Reaktion ist schwach. Der Körper ist bei hoher Temperatur etwas flüchtig, unter gewöhnlichem Druck allerdings unter erheblicher Zersetzung.

Analyse: 3.784 mg Substanz gaben 3.693 mg H₂O und 11.725 mg CO₂, daher H = 10.92, C = 84.50 %.

4.762 mg Substanz gaben 4.833 mg H₂O und 14.806 mg CO₂, somit H = 11.36, C = 84.79 %.

Zweifellos liegt der früher als Protalnulin bezeichnete Körper vor.

Röglspurger (l. c.) hatte diesen Stoff aus der Grauerlenrinde nicht isoliert, zuerst gewann ihn Weiß³ aus der Schwarzerle, später Ginsburg-Getzow⁴ aus der Grünerle. Die analytischen Befunde stimmen bei den drei Präparaten hinlänglich überein, hingegen besteht noch bezüglich des Drehungsvermögens eine Differenz, da Weiß (l. c.) für sein Präparat Linksdrehung angibt, während unser Produkt eine schwache, allerdings nicht sicher meßbare Rechtsdrehung aufwies. Zur Aufklärung dieses Umstandes müßte wohl der Stoff aus der Schwarzerlenrinde nochmals isoliert werden. Auch bezüglich der Kristallisation er-

³ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 312, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 312.

⁴ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 170, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 170.

gibt sich eine Abweichung insofern, als Weiß den Körper aus Petroläther in Nadeln erhielt, während wir nur die oben beschriebenen körnigen Kristalle erhalten konnten.

Aus den unmittelbar hinter der Protalnulinfraktion ausfallenden Anteilen konnten wir durch weitere Fraktionierung aus Alkohol den auch von Röglspurger isolierten und als Alnulin bezeichneten Körper vom F. P. 260° herausarbeiten. Doch war die Menge desselben sehr gering. Wir kommen beim Ätherauszug nochmals auf ihn zu sprechen.

Analyse: 4.096 mg Substanz gaben $4.108\text{ mg H}_2\text{O}$ und 12.703 mg CO_2 , somit $\text{H} = 11.23$, $\text{C} = 84.57\%$.

Die bei der früher erwähnten Hauptfraktionierung zuletzt anfallenden, also in Alkohol am leichtesten löslichen Anteile zeigten zunächst den F. P. 180° . Durch wiederholtes Kristallisieren aus Essigester erhält man daraus eine in feinen, gebüschelten Nadeln ausfallende Substanz, die zur Beseitigung eines in Flocken sich ausscheidenden Körpers einigemal aus Petroläther umgelöst wird, wobei der F. P. auf $192\text{--}193^{\circ}$ steigt.

Analyse: 4.735 mg Substanz gaben $4.728\text{ mg H}_2\text{O}$ und 14.280 mg CO_2 , somit $\text{H} = 11.17$, $\text{C} = 82.24\%$.

4.999 mg Substanz lieferten $5.048\text{ mg H}_2\text{O}$ und 15.015 mg CO_2 , somit $\text{H} = 11.30$, $\text{C} = 81.91\%$.

Dieser Körper ist identisch mit dem von Röglspurger aus der Grauerle dargestellten Alniresinol, von welchem weiter unten noch ausführlicher die Rede sein wird. Das Präparat war, wie sich später herausstellte, noch nicht frei von Protalnulin.

Der früher erwähnte Anteil (B) bildet eine intensiv gelbrote kristallinische Masse, die zunächst zur Abtrennung der gefärbten, amorphen Harzkörper einigemal aus Essigester umgefällt wird. Aus den schließlich sich ergebenden roten, amorphen Endpartien lassen sich durch Auskochen mit Petroläther und Alkohol noch erhebliche Mengen kristallinischer Substanz gewinnen. Das gereinigte Produkt, das eine weiße, pulverige, kristallinische Masse darstellt, wird aus Petroläther oder besser aus Alkohol fraktioniert kristallisiert. Die vorderen Fraktionen, die Schmelzlinien zwischen 200 und 220° zeigen, bieten der Auflösung in chemische Individuen unüberwindliche Schwierigkeiten, hingegen gelingt es aus den letzten Fraktionen (mit Schmelzlinien zwischen 180 und 200°) durch oftmaliges Fraktionieren aus Alkohol und Essigester das Alniresinol in einigermaßen reinem Zustande zu erhalten. Der schließliche F. P. lag bei $194\text{--}195^{\circ}$. Die Substanz kristallisiert aus Essigester oder Alkohol in feinen, mikroskopischen Nadeln und ist in Petroläther, Alkohol und Essigester wesentlich leichter lös-

lich wie Alnulin und Protalnulin. Die Cholestolreaktion liefert eine rotbraune, bald ins Schwarzbraune und schließlich ins Trübolive übergehende Färbung, die Hesse-Salkowskische Reaktion ist sehr schwach. Der Körper ist fast ohne Zersetzung flüchtig und, wie schon Röglsperger angab, rechtsdrehend.

Analyse: 4.780 mg Substanz gaben 4.747 mg H_2O und 14.118 mg CO_2 , daher $H = 11.11$, $C = 80.54\%$.

5.191 mg Substanz gaben 5.257 mg H_2O und 15.275 mg CO_2 , somit $H = 11.33$, $C = 80.25\%$.

Drehungsvermögen: 0.9435 g Substanz in 100 cm³ drehten im 2-dm-Rohr 1.82° Ventzke nach rechts, daher $[\alpha] = +33.39^\circ$.

Das Azetylprodukt kristallisiert undeutlich und schmilzt bei 253°.

Die Reindarstellung des Alniresinols ist sehr schwierig, obwohl es die Hauptmenge des Stoffgemisches bildet. Daraus erklären sich verschiedene Unstimmigkeiten. Das Röglspergersche Präparat vom F.P. 179° enthielt noch eine den Schmelzpunkt drückende, durch Umlösen aus Petroläther aber entfernbare Verunreinigung; die Analysenwerte lagen aber den unseren ziemlich nahe. Auch das von Ginsburg-Getzow aus der Grünerle gewonnene Präparat vom F.P. 199° bestand der Hauptsache nach aus Alniresinol, enthielt aber offenbar noch Protalnulin, daher der höhere Schmelzpunkt und die höheren C-Werte. Das gleiche gilt von dem oben erwähnten Präparat, das wir aus dem unverseiften Anteil erhielten. Unerklärlich bleibt vorläufig die Angabe von Ginsburg-Getzow, daß die Substanz linksdrehend sei. Ein kleiner Rest des damals gewonnenen Stoffes, der leider für eine Drehungsbestimmung nicht ausreichte, erwies sich nach der charakteristischen Cholestolreaktion und nach den sonstigen Eigenschaften zweifellos als hauptsächlich aus Alniresinol bestehend.

Die eingangs genannte Partie (C), Substanzen saurer Art enthaltend, ist zum Teil in Petroläther löslich; dieses Lösungsmittel nimmt kleine Mengen von Fettsäuren, hauptsächlich aber amorphe, dunkel gefärbte Harzsäuren auf, die nicht weiter untersucht wurden. Der in Petroläther unlösliche Anteil bildet ein braungrünes Pulver von phlobaphenartigem Charakter.

Nach dem Auskochen mit Petroläther wurde das Rindenpulver mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt, von dunkelgrüner Farbe und steifsalbiger Konsistenz, wurde verseift und die unverseifbaren Stoffe (D) von den verseifbaren (E) in bekannter Weise getrennt. Der Anteil (D) wird zuerst mit Azeton behandelt, das amorphe, dunkle Substanzen wegnimmt; den kristallinen Rückstand kocht man mit Alkohol aus, von welchem restliches Alniresinol und amorphe Harzstoffe aufgenommen werden, und kristallisiert den in Alkohol unlöslichen Anteil unter Tierkohlezusatz aus Alkohol-Benzol (4:1) um. Nach einigen Kristallisationen erhält man ohne Schwierigkeiten das Alnulin in reinem Zustande. Es bildet glashelle,

glitzernde, niemals gebüschelte Nadeln oder langgezogene Blättchen von monoklinem Habitus, sehr ähnlich denen der Sterine. Der F.P. liegt bei 260° , die Cholestolreaktion ist ein blasses, bald schwindendes Violett.

Analyse: 2.935 mg Substanz gaben $3.120\text{ mg H}_2\text{O}$ und 9.140 mg CO_2 , daher $H = 11.89$, $C = 84.93\%$.

3.018 mg Substanz gaben $3.16\text{ mg H}_2\text{O}$ und 9.400 mg CO_2 , somit $H = 11.72$, $C = 84.95\%$.

Optische Aktivität ist nicht sicher bestimmbar. Das gut kristallisierende Azetylprodukt schmilzt bei 293° .

Bezüglich des Alnulins herrscht zwischen den Befunden von Röglsperger, Weiß und uns im wesentlichen Übereinstimmung. Der C-Gehalt wurde von uns ein wenig höher gefunden. Der F.P. 293° des Azetylproduktes stimmt mit der Angabe von Weiß überein, der von Röglsperger angegebene Wert 237° muß auf einem Schreibfehler oder einem anderen Irrtum beruhen. Das Alnulin ist der am besten kristallisierende, aber auch der in relativ kleinster Menge vorhandene Bestandteil des Substanzgemisches.

Die in der Partie (E) enthaltenen sauren Substanzen bestehen zum Teil aus dunklen, amorphen, klebrigzähen, in Benzol löslichen Harzsäuren, zum Teil aus in Benzol unlöslichen, pulverigen, phlobaphenartigen Substanzen.

Niedrig schmelzende Körper wie Cerylalkohol, Kohlenwasserstoffe u. dgl. haben wir weder im Petroläther noch im Ätherauszug beobachtet, wollen aber deren etwaiges Vorhandensein in kleiner Menge nicht in Abrede stellen.

Durch die vorliegende Untersuchung erscheint das komplizierte Gemisch der indifferenten Erlenrindenstoffe bezüglich seiner Zusammensetzung einigermaßen, wenn auch nicht restlos aufgeklärt. Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen findet sich das Protalnulin bei allen drei Arten in relativ erheblicher Menge; das Alniresinol, die schwerst isolierbare Komponente, bildet bei der Grau- und Grünerle die Hauptmenge des Gemisches und dürfte auch, obwohl bisher nicht isoliert, in der Schwarzerle vorkommen. Das Alnulin ist in der Grau- und Schwarzerle gefunden worden, seine relative Menge ist gering, in der Grünerle konnte es nicht nachgewiesen werden, doch ist trotzdem ein spurenweises Vorkommen nicht ausgeschlossen. Die drei genannten Körper erscheinen durch F.P., Analyse, Cholestolreaktion, Kristallisation und Löslichkeit als chemische Individuen hinreichend charakterisiert. Dies schließt aber nicht aus, daß in dem Gemenge noch andere, bisher nicht isolierte Komponenten stecken. Das besonders schön kristallisierende Alniviridol scheint auf die

Grünerle beschränkt zu sein. Der in der Grün- und Schwarzerle gefundene Stoff vom F.P. 254° fand sich in der Grauerle nicht; seine Einheitlichkeit ist nicht über jeden Zweifel erhaben und bedarf wohl einer nochmaligen Nachprüfung. Einem Stoffe, der dem von Weiß beschriebenen Körper vom F.P. 278° gleich, sind wir bei der vorliegenden Untersuchung wohl begegnet, konnten aber keine zur Reindarstellung ausreichende Menge davon isolieren.

Über die Konstitution der Caprarsäure

Von

Georg Koller und Walter Passler

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1930)

Die an Eichenstämmen und Granitfelsen vegetierende gelbgrüne Parmeliacee *Parmelia caperata* enthält nach den Untersuchungen von O. Hesse und Zopf¹ eine Reihe von sauer reagierenden und neutralen Flechtenstoffen, nämlich Usninsäure, Caprarsäure, Caperatsäure — eine wahrscheinlich der aliphatischen Reihe angehörige Verbindung —, Caperin und Caperidin. Da sich zwischen der Caprarsäure und der von uns unlängst untersuchten Cetrarsäure² eine gewisse Ähnlichkeit im Verhalten chemischen Agenzien gegenüber ergab, wandten wir uns in der Erwartung, einen der Cetrarsäure verwandten Stoff vorzufinden, der Untersuchung der Caprarsäure zu. Das von uns in den Eichenbeständen des Wiener Waldes und an den erratischen Granitfindlingen des Böhmer Waldes gesammelte Flechtenmaterial wurde von Herrn Hofrat Keissler und Zahlbruckner auf seine Reinheit geprüft. Die Extraktion der Flechte wurde nach den Angaben von Hesse und Zopf vorgenommen. Das feingemahlene Material wurde mehrere Tage im Extraktor mit Äther erschöpft und die so erhaltene Rohsäure zur Entfernung der Begleitstoffe mit Benzol extrahiert. Die so gewonnene Caprarsäure wurde nun so lange aus Eisessig umgelöst, bis die Analysenwerte durch neuerliches Umlösen keine Veränderung mehr erfuhren. Es ergab sich im Einklang mit O. Hesse die Bruttoformel $C_{24}H_{20}O_{12}$.

Bei der weiteren Untersuchung der Verbindung zeigte es sich nun, daß in dieser aus Eisessig gewonnenen Flechtensäure eine durch das Kochen mit dem Lösungsmittel bereits denaturierte Substanz vorliege. Der Stoff gab nämlich beim Behandeln mit Lauge bereits in der Kälte qualitativ nachweisbar Essigsäure, — auch nach dem Trocknen im Vakuum bei 120° —, während die nach den Angaben von Zopf und Hesse³ durch einmaliges Umlösen aus Azeton gewonnene Flechtensäure unter gleichen Bedingungen keine Spur von Essigsäure an Lauge abgab. Die quantitative Bestimmung der Azetylreste nach Freudenberg⁴ ergab scharf die Anwesenheit zweier dieser Gruppen. Auf den

¹ J. prakt. Chem. 92, 1915, S. 439. ² G. Koller und E. Krakauer, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 931, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Supplement 1929, S. 931.

³ O. Hesse, Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 357 und 1933. ⁴ K. Freudenberg, Liebigs Ann. 433, 1924, S. 230.

Einwand, daß die Flechtensäure hartnäckig zwei Moleküle Essigsäure festhalte, welche sich auch bei 12 mm Druck und 120° nicht entfernen ließen, werden wir später zurückkommen. Die denaturierte Säure unterscheidet sich von der aus Azeton erhaltenen nicht allein durch einen Mehrgehalt von zwei Azetylresten. Werden nämlich die beiden Stoffe in der gleichen Weise mit Essigsäureanhydrid in Pyridin in der Kälte azetyliert, so erhält man verschiedene Azetylverbindungen, während bei einer Perazetylierung aus der aus Azeton gewonnenen und der aus Eisessig erhaltenen Säure — vorausgesetzt, daß sich die beiden Säuren nur durch den Mehrgehalt der beiden Azetyle unterscheiden und durch Kochen mit Eisessig keine weitere Veränderung der Konstitution eingetreten ist — identische Produkte zu erwarten waren. Über die Bruttoformel der nicht denaturierten Flechtensäure sind wir noch nicht ins Klare gekommen, da der Stoff äußerst ungünstige Lösungsbedingungen in den indifferenten organischen Lösungsmitteln aufweist und wir in Ermangelung eines brauchbaren Schmelzpunktes nicht die Überzeugung gewinnen konnten, eine analysenreine Substanz vor uns zu haben. Die Untersuchung dieses Problems ist jedoch weiterhin im Gange.

Da es uns jedoch vorläufig von Interesse schien, ob diese Veränderung beim Kochen mit Eisessig auf eine Azetolyse einer hochmolekularen Verbindung zurückzuführen sei, oder ob nur eine intramolekulare Ringöffnung oder eine Azetylierung von alkoholischen Hydroxylgruppen eintrete, bestimmten wir die Molekelgrößen der Azetylverbindungen der ursprünglichen und der denaturierten Flechtensäure und fanden sie von übereinstimmender Größenordnung. Die Anlagerung von Essigsäure erfolgt demnach unter einer inneren Veränderung des Molekels, die Molekelgröße erleidet jedoch keine derartige Veränderung, welche auf eine Halbierung des Flechtensäuremolekels schließen ließe.

Wir haben uns mit der ursprünglich in der Flechte sich vorfindenden Säure nicht intensiver beschäftigt, da wir bereits größere Mengen des azetylierten Stoffes gewonnen hatten. Wieso O. Hesse für die aus Eisessig und Azeton gewonnenen verschiedenen Säuren gleiche Analysenzahlen erhielt, ist uns unklar. Wahrscheinlich wurde nur die aus Eisessig erhaltene Verbindung, welche infolge ihrer deutlich ausgeprägten Kristallgestalt und ihres guten Kristallisationsvermögens leichter zu reinigen und als einheitliches Präparat zu erkennen ist, der Analyse zugeführt.

In chemischer Hinsicht war über die Caprarsäure, welchen Namen wir für die Diazetylsäure beibehalten wollen, recht wenig bekannt. O. Hesse⁵ erhielt durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bariumchlorid ein

⁵ Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 357 und 1883.

amorphes Bariumsalz, aus dessen Zusammensetzung er einen Rückschluß auf die Molekelgröße und die Basizität der Säure zog. Er hielt die Caprarsäure für eine zweibasige Säure. Durch Essigsäureanhydrid in der Hitze gewann er ein Anhydrid, welches ein Öl vorstellte, jedoch nach Hesses eigener Angabe keine Caprarsäure zurückgewinnen ließ.

Zuerst wandten wir uns der Bestimmung der Sauerstofffunktionen zu. Beim Erhitzen des Flechtenstoffes mit Jodwasserstoffsäure auf 149—150° ließ sich eine Kohlendioxydmenge abspalten, welche gut drei Karboxylgruppen entsprach. Die Caprarsäure ist demnach als eine Trikarbonsäure anzusprechen. Die Azetylbestimmung nach F r e u d e n b e r g ergab scharf zwei Azetylgruppen, welche zwei Hydroxylgruppen der Flechtensäure verschließen mußten. Des weiteren konnten wir in der Caprarsäure mittels Phenylhydrazins eine Carbonylgruppe nachweisen, die wie die weiteren Abbaureaktionen der Säure zeigten, einer Aldehydgruppe angehört.

Eine weitere Klärung der Sauerstoffverteilung brachte die Methylierung der Caprarsäure. Während jedoch die Methylierung der Cetrarsäure zu wohldefinierten, kristallisierten Estern führte, waren wir bei der Methylierung der Caprarsäure nicht so glücklich, kristallisierte Stoffe zu fassen. Wurde analysenreine Säure mit überschüssigem Diazomethan in Äther methyliert, so erhielten wir eine amorphe Verbindung, welche nach der Azetylbestimmung beide Azetylgruppen der Caprarsäure noch unversehrt enthielt und einen Methoxylgehalt zeigte, der auf den Eintritt von vier Methoxylresten hinwies. Diesem Stoff kommt demnach die Zusammensetzung eines Caprarsäure-mono-methyläthers-trimethyl-esters zu. Die Caprarsäure enthält demnach außer den drei Karboxylgruppen eine vierte Hydroxylgruppe, welche wahrscheinlich phenolischer Natur ist. Diese Tetramethylverbindung ist unlöslich in Lauge, enthält demnach keine freien Hydroxylgruppen mehr. Für den Nachweis, daß die in der Caprarsäure vorhandenen Azetylreste nicht als Kristall essig vorliegen, schien es uns von Bedeutung, auf diese Tetramethylverbindung der Caprarsäure Dimethylsulfat und Lauge einwirken zu lassen, da dieses Alkylierungsmittel in Lauge die beiden Azetylreste gegen Methoxylreste austauschen mußte. Wir konnten nun tatsächlich durch eine energische Methylierung mit Lauge und Dimethylsulfat in einer Reaktion eine Entazetylierung und eine Methylierung der so bloßgelegten beiden Hydroxylgruppen durchführen und einen leider ebenfalls amorphen Des-azetylcaprarsäure-trimethyl-äther-trimethyl-ester gewinnen, dessen Analysenwerte mit einer für amorphe Stoffe hinreichenden Genauigkeit auf eine Hexamethylverbindung stimmte.

Im Einklang mit diesem Ergebnisse steht die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes in der Caprarsäure. Wir erhielten aus der analysenreinen Säure, in Pyridin gelöst, nach Z e r e-

witinoff eine Methanmenge, die auf vier aktive Wasserstoffe hindeutete.

Machte es diese Verteilung der Sauerstoffatome bereits unmöglich, an eine depsidische Bindung in der Caprarsäure zu denken, so unternahmen wir doch Versuche, diese Möglichkeit vollkommen auszuschalten.

Weder bei eintägigem Stehen der Caprarsäure mit starker Lauge in einer Wasserstoffatmosphäre, noch durch Erhitzen mit Eisessig auf 140° konnte eine Spaltung in einfachere Komplexe erzielt werden. Im ersten Falle konnten nur harzige Substanzen, im letzteren neben amorphen Stoffen nur unveränderte Caprarsäure zurückgewonnen werden. Die Säure ist demnach kein Depsid im Sinne Emil Fischers.

Um dem Aufbau unserer Flechtensäure etwas näherzukommen, haben wir die bereits an einer Reihe von phenolischen Naturstoffen mit gutem Erfolg angewandte reduzierende Kalischmelze benutzt, um eine Spaltung des Flechtenstoffes durchzuführen. Es gelang uns, in den Reaktionsprodukten zwei Substanzen festzustellen, u. zw. eine gelbgefärbte Verbindung vom Schmelzpunkte 124° in nur geringer Ausbeute und Orzin, welches wir über das Tribromprodukt identifizieren konnten. Wir widmeten dem gelben Stoff, dessen Reinigung und Untersuchung infolge der kleinen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz große Schwierigkeiten bereitete, unsere ganze Aufmerksamkeit.

Die Verbindung enthält ein gegen Anilin bereits in der Kälte äußerst reaktionsfähiges Karbonyl. Während Resazetophenon mit Anilin auch nach tagelangem Stehen kein Anilid gibt, tritt bei unserer Verbindung sofort Anilidbildung ein. Die intensive Gelbfärbung, welche die Verbindung der Haut erteilt und die Grünfärbung, welches die wässerig-alkoholische Lösung des Stoffes mit Ferrichlorid gibt, erzeugte in uns eine Zeitlang die Meinung, daß entweder ein Oxyketon oder ein Chinon, vielleicht auch ein Chinol vorliegen könne. Da jedoch unserer Verbindung das für chinoide Stoffe charakteristische Oxydationsvermögen Jodwasserstoff und schwefeliger Säure gegenüber vollständig abging und wir überdies die Beobachtung machten, daß Aldehyde, welche einen Aldehydrest tragen, der von phenolischen Hydroxylgruppen flankiert wird, besonders reaktionsfähig gegen Anilin auch bereits in der Kälte sind, erschien es uns nicht unmöglich, daß eventuell ein Oxyaldehyd vorliegen könne.

Die Verbindung liefert ein schwach braungefärbtes Oxim. Sie reagiert stark sauer und zersetzt Karbonate wie eine Karbonsäure.

Die Analyse des Stoffes führte zur Bruttoformel $C_8H_8O_3$. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Zerevitinoff ergab zwei aktive Wasserstoffe, die Verbindung enthält demnach zwei Hydroxylgruppen. Wichtig für die Erkenntnis der

Konstitution der Verbindung, die übrigens mit Wasserdämpfen nicht unbeträchtlich flüchtig ist, war die energische Kalischmelze, welche zu Orzin führte. Die vorsichtige Methylierung mit Dimethylsulfat führte zu einem Dimethyläther des Stoffes von der Bruttoformel $C_{10}H_{12}O_3$, welcher bei 93° schmolz. Diese Verbindung gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässriger Suspension unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms in quantitativer Ausbeute eine Karbonsäure, welche bei 184° unter Zersetzung schmolz und beim Destillieren unter Kohlendioxydabspaltung ein angenehm riechendes Öl destillieren ließ, welches wir über ein Tribromprodukt mit Orzindimethyläther identifizieren konnten.

Die Karbonsäure wurde mit der bei 184° schmelzenden 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) I verglichen und als nicht verschieden gefunden. Zur Vorsicht führten wir unsere Oxydationssäure mit Diazomethan in den Methylester über, welcher sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem bei 83° fließenden 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäuremethylester (4) II identifizieren ließ. War es nun bereits ziemlich sicher, daß unserem Dimethyläther vom Schmelzpunkte 93° die Konstitution des 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzaldehyds (4) III zukommen mußte, so haben wir uns doch bemüht, diesen Stoff aus der entsprechenden Karbonsäure nach Rosenmund zu gewinnen. Diese Versuche verliefen ergebnislos. Leicht war der Stoff jedoch nach der Methode von Henry Stephen aus der entsprechenden Karbonsäure über das Amid, Nitril und Reduktion desselben mit Zinnchlorür in ätherischer Lösung zugänglich⁶. Unser Abbaustoff erwies sich tatsächlich mit dem bei 93° schmelzenden 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzaldehyd identisch, womit die Konstitution unseres gelben Abbaustoffes als das 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) IV feststeht. Die Versuche, diesen Isomeren des Orzylaldehyds synthetisch zu gewinnen, sind bisher gescheitert.

Bei der Gewinnung des 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) aus der Flechtensäure machten wir Beobachtungen, welche es sehr wahrscheinlich machten, daß der rohe Stoff, wie er nach einmaligem Umlösen aus Wasser nach der Kalischmelze erhalten wird, einen äußerst ähnlichen Stoff, wenn auch nur in geringer Menge, enthalten müsse. Wir stellten langwierige Versuche an, diese Verbindung, welche sich besonders durch eine Erhöhung der Prozentzahlen für Wasserstoff und Kohlenstoff bemerkbar machte, durch Umlösen, Dampfdestillation, Umlösen des Anilids und Rückzersetzung der einzelnen Anilidfraktionen mit Salzsäure abzutrennen und in reiner Form zu gewinnen.

Wir konnten zwar tiefer schmelzende Fraktionen erhalten, die jedoch, mit den höher schmelzenden Partien gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes erkennen ließen. Wurden je-

⁶ Journ. Chem. Soc. London 27, 1925, S. 1874 und 2169.

doch die Rohaldehyde direkt der Methylierung zugeführt, so resultierten zwei Verbindungen, der bereits erwähnte 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzaldehyd (4) vom Schmelzpunkte 93° und eine flüssige Verbindung. Dieses Öl ließ sich durch Aufkochen mit tiefsiedendem Petroläther von der festen Substanz abtrennen und konnte nach Vereinigung einer größeren Reihe von derartigen Petrolätherauszügen durch Destillation im Vakuum leidlich rein erhalten werden. Wir führten keine Analyse der Verbindung durch, sondern oxydierten in Wasser suspendiert mit einer Kaliumpermanganatmenge, die einem Atom Sauerstoff entsprach, zu einer Säure, die in farblosen Nadeln anschließend, einen Schmelzpunkt von $181-182^{\circ}$ zeigte. Die Methoxylbestimmung wies auf zwei Methoxylgruppen hin und die Verbrennungsanalyse ergab Werte, welche scharf auf eine Verbindung von der Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_4$, also eine der 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure homologe Säure stimmten. Da die Haftstelle dieser zweiten Methylgruppe die Verhängungsstelle des 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) mit dem uns noch unbekannten Rest des Caprarsäuremolekels, welcher bei der reduktiven Spaltung der Flechtensäure unter Neubildung eben dieser Methylgruppe vom Orzinrest abgelöst wird, angeben mußte und die Konstitution dieser Säure deshalb für uns von Bedeutung war, so haben wir die Synthese der Säure in Angriff genommen. Da der Aldehyd, dessen Oxydation unsere Säure ihre Entstehung verdankte, den Aldehydrest in Stellung 4 zur Methylgruppe des Orzins tragen mußte, konnte der zweiten Methylgruppe nur die Orthostellung zu der Methylgruppe des Orzinrestes zugeschrieben werden, d. h., unsere Säure mußte sich vom 1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenzol ableiten (V). Diese Verbindung, welche bereits von Simon⁷ gewonnen worden war, wurde von uns durch Reduktion von Orzylaldehyd nach Clemmensen, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhalten. Das so bereitete Phenol wurde durch Erhitzen mit Kaliumbikarbonat in die 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4) VI übergeführt, welche durch Einwirken von Dimethylsulfat in den Diätherester (VII) umgewandelt wurde, welcher beim Verseifen eine Karbonsäure ergab, welcher nur die Konstitution der 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) VIII zukommen konnte. Die Verbindung erwies sich mit unserer Oxydationssäure tatsächlich identisch, und auch die Ester der beiden Säuren, welche mit Hilfe von Diazomethan in reiner Form erhältlich waren und einen Schmelzpunkt $40-41^{\circ}$ zeigten, gaben beim Mischschmelzpunkt keine Depression.

Herzig⁸ hatte bereits beim Kochen von 1-Methyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4) IX mit Lauge und Methyljodid neben anderen kernmethylierten Substanzen einen Körper $C_{12}H_{16}O_4$ isolieren können, der bei 84° schmolz und bei der alkalischen

⁷ Simon, Arch. Pharmaz. 1905, S. 459.
bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 115, 1906, S. 788.

⁸ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 788.

Verseifung eine Säure $C_{11}H_{14}O_4$ ergab, welche nach unseren ursprünglichen Erwartungen mit unserer Säure identisch sein sollte, da der Eintritt einer neuen Methylgruppe in die 1-Methyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4) nur in Stellung 2 oder 6 erfolgen konnte, abgesehen von den fast identischen Schmelzpunkten der beiden Verbindungen. Da jedoch die Schmelzpunkte der beiden Methyläther um 44° differieren, kann von einer Identität der beiden Stoffe keine Rede sein. Herzig hat die Konstitution seiner Säure offengelassen. Seiner Meinung nach konnte es sich entweder um die 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure oder die 1,4-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (2) X handeln, eine Säure, die sich demnach vom Betaorzin ableitet.

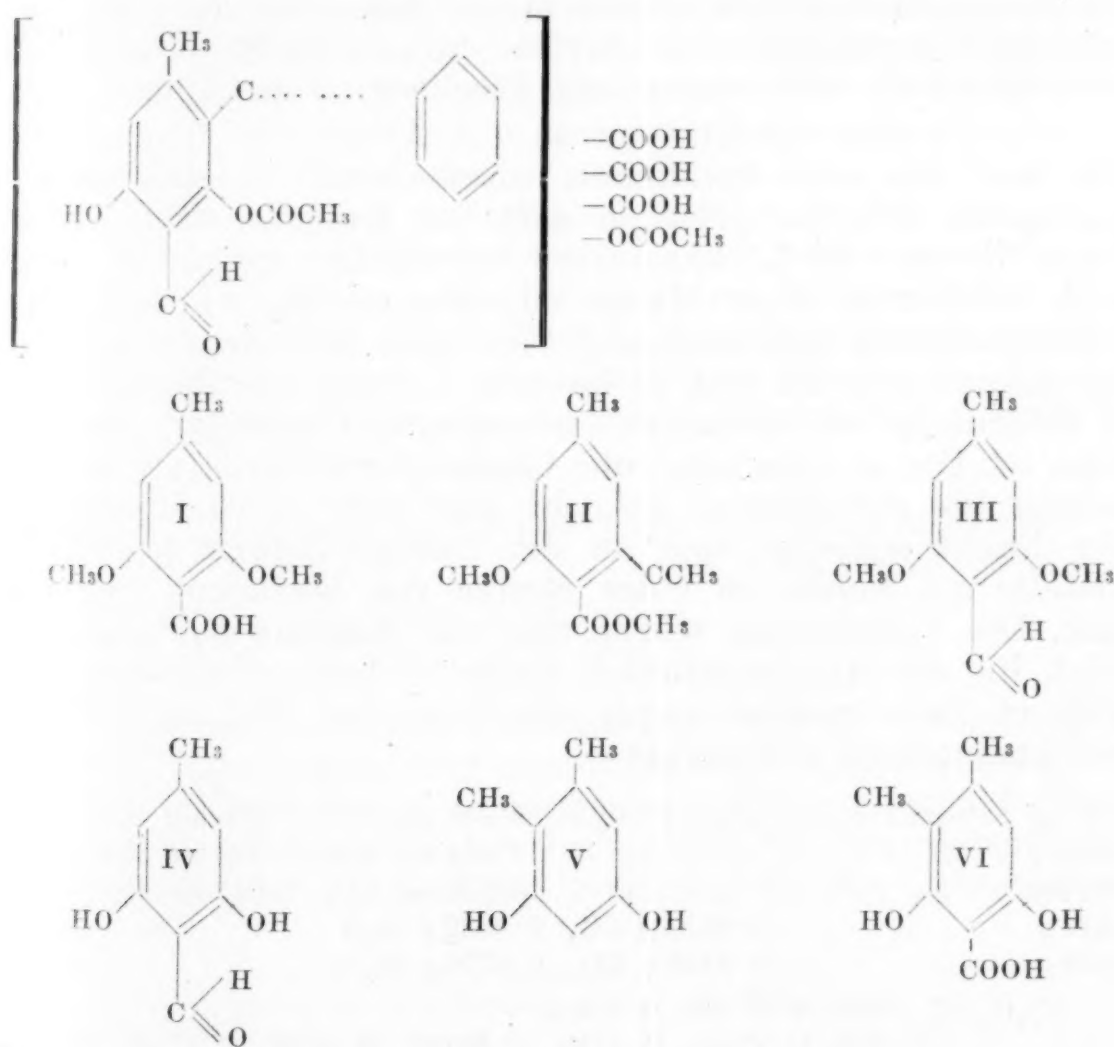
Unserem Befund nach liegt nun in der Herzigschen Säure ein Derivat des Betaorzins vor, da im Falle, daß ein 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzolabkömmling vorlag, die beiden Ester identisch sein müßten, da für unsere Verbindung das Gerüst eines 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzols auf Grund der Synthese feststeht. Es würde demnach der interessante Fall vorliegen, daß bei der Kernmethylierung der 1-Methyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4) die zweite Methylgruppe, nach einer Wanderung des Karboxyls von Stellung 4 nach Stellung 2 am Benzolring, in Stellung 4 eintritt. Die weitere Untersuchung dieser Angelegenheit ist im Gange.

Das Auftreten der 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) bei der Oxydation unseres flüssigen Methylierungsproduktes, welches demnach nur den 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzaldehyd (4) XI in unreiner Form vorstellen kann, scheint uns erstens ein Beweis für die Annahme zu sein, daß der rohe gelbe Abbaualdehyd, wie er bei der reduzierenden Kalischmelze der Flechtensäure erhalten wird, neben der überwiegenden Menge des 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) geringe Anteile des 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) XII enthält, welche ihre Entstehung dem Umstande verdanken, daß bei der reduktiven Spaltung der Caprarsäure eine in Stellung 2 des Orzinrestes befindliche Seitenkette als Methylgruppe erhalten bleibt, zweitens ist der Orzylaldehydrest nicht depsidisch, sondern durch eine C—C-Bindung mit dem übrigen Komplex der Caprarsäure verknüpft.

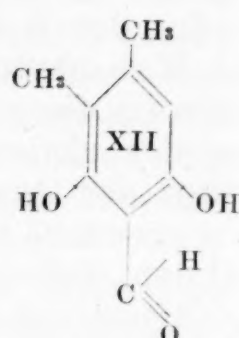
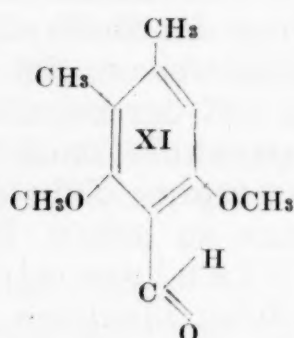
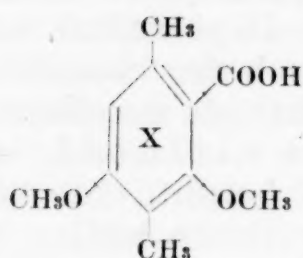
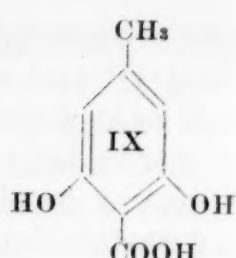
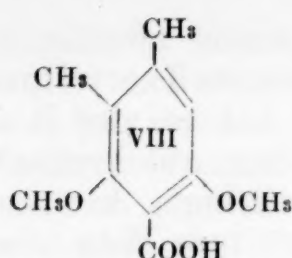
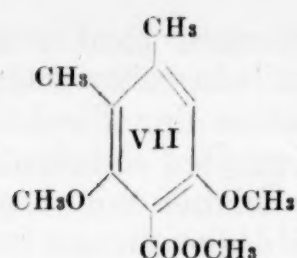
Zusammenfassung.

Die Caprarsäure ist eine Trikarbonsäure, sie enthält eine freie Hydroxylgruppe, zwei Azetylreste, welche zwei Hydroxylgruppen verschließen und keinen Äthersauerstoff. Sie enthält weiterhin einen Aldehydrest, welcher in Stellung 4 eines Orzinkernes sitzt. Über die Stellung der Karboxylgruppen und der Azetylreste können wir bisher nichts aussagen. Der aldehydische Orzinrest ist in Stellung 2 mit einer Seitenkette verknüpft,

welche wahrscheinlich einen zweiten phenolischen Rest trägt, der auf Grund der Sauerstoffverteilung nur ein einwertiges Phenol sein könnte. Ob das bei der Kalischmelze der Flechtensäure gefundene Orzin dem aldehydischen Komplex entstammt oder einem zweiten Orzinkern, konnten wir bisher nicht eindeutig feststellen. Der weitere Weg unserer Untersuchung wird dahin zielen, den zweiten aromatischen, hypothetischen Rest entweder durch Oxydation der methylierten Caprarsäure oder durch Kalischmelze nachzuweisen, um so auch der Sauerstoffverteilung, die zum Teil auf der subtilen Methode der Bestimmung der aktiven Wasserstoffe nach Zerewitinoff, zum Teil auf der Analyse amorpher Substanzen beruht, eine noch überzeugendere Grundlage zu geben. Des weiteren wollen wir erwähnen, daß das von P f a u⁹ aus Atranorin gewonnene Atranol mit unserer Verbindung identisch sein sollte und daß wir auch aus der Cetrarsäure denselben Stoff, nämlich das 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) gewinnen konnten. Wir hoffen, darüber demnächst berichten zu können. Bildlich dargestellt, ergibt sich auf Grund unserer Untersuchung folgende Auflösung der Caprarsäureformel, wobei wir über die Stellung der freien Hydroxylgruppe und eines Azetylrestes willkürlich verfügten.



⁹ A. P f a u, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 650.



Experimenteller Teil.

Die für unsere Untersuchung notwendige Caprarsäure wurde zum Teil aus *Parmelia caperata* von Eichenrinden, zum Teil aus Flechtenmaterial gewonnen, welches von Granitfelsen stammte. Das Flechtenmaterial ersterer Herkunft gab eine schlechtere Ausbeute an Caprarsäure, was wohl auf den Umstand zurückzuführen sein dürfte, daß es nicht möglich ist, vollständig holz- und rindenfreie Flechten zu gewinnen.

1 kg Flechte (Granit) wurde mit Äther fünf Tage extrahiert und das mit weißlichen, anscheinend kristallinischen Aggregaten erfüllte, grünlich gefärbte Extraktionsgut durch Abdestillieren vom Lösungsmittel befreit. Der grünliche Rückstand, welcher in einer Menge von 86 g vorlag, wurde in eine Extraktionshülse gebracht und vier Tage mit Benzol erschöpfend ausgezogen. Es trat hierbei ein Verlust von 26 g ein, der auf Rechnung von gelöstem Chlorophyll, Usninsäure usw. zu setzen ist. Die so erhaltene rohe Caprarsäure wurde mit heißem Eisessig bis zur Lösung gekocht und sich selbst überlassen. Über Nacht schieden sich an der Gefäßwandung bräunliche Kristalle ab, welche in einer Menge von höchstens 25 g vorlagen. Die Verbindung wurde nun aus Eisessig so lange umgelöst, bis die Analysenzahlen keine weiteren Veränderungen erfuhren. Zur Analyse wurde die Säure bei 120° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

5.102 mg Substanz gaben (nach Pregl)	10.730 mg CO ₂ ,	1.885 mg H ₂ O
4.479 mg " " " "	9.464 mg CO ₂ ,	1.723 mg H ₂ O
4.801 mg " " " "	10.153 mg CO ₂ ,	1.641 mg H ₂ O
0.1011 g " " " "	0.2151 g CO ₂ ,	0.0382 g H ₂ O
0.1036 g " " " "	0.2195 g CO ₂ ,	0.0376 g H ₂ O.

C₂₄H₂₀O₁₂. Ber. C 57.88, H 4.0%.

Gef. C 57.48, H 4.10, C 57.62, H 4.28, C 57.67, H 3.81,
C 57.96, H 4.23, C 57.72, H 4.06%.

0·1545 g Substanz gaben (nach Freudenberg) 0·03842 g CH_3COOH
 0·3641 g " " " " 0·08764 g CH_3COOH .
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$. Ber. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ 17·24 %.
 Gef. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ 17·25, 17·82 %.

Die Azetylbestimmungen wurden nach den Angaben von Freudenberg durchgeführt. Da es nicht unmöglich erscheint, daß unsere Substanz bereits bei der gelinden Verseifungstemperatur Kohlendioxyd abspalten und so eine Fälschung der Azetylwerte eintreten könne, haben wir an einer Reihe von Bestimmungen, bei welchen Kaliumbikarbonat in das Verseifungskölbchen eingebracht wurde, den Einfluß der entwickelten Kohlensäure untersucht. Wird vor der Zugabe der gestellten Lauge in das Gefäß, in welchem der überdestillierte Essigester der Verseifung unterworfen wird, kurze Zeit unter Rückfluß gekocht, so ist ein merklicher Einfluß auf das Resultat nicht wahrzunehmen.

Azetylierung.

1 g der analysenreinen Caprarsäure wurde in 16 g Pyridin gelöst und in die gelbe Flüssigkeit 10 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Nach vier Tagen wurde die bräunliche Flüssigkeit auf Eis gegossen und unter Kühlung so lange mit eisgekühlter verdünnter Salzsäure versetzt, als sich eine Vermehrung des entstehenden Niederschlages zeigte. Die so in einer Ausbeute von 1 g erhaltene, anscheinend amorphe Azetylverbindung wurde durch Lösen in möglichst wenig warmem Benzol und Fällen der so gewonnenen filtrierten Lösung mit tiefsiedendem Petroläther gereinigt. Der Stoff scheidet sich in amorphen Massen aus, die bei längerem Stehen undurchsichtig und spröde werden. Diese Fällungsoperation wurde wiederholt. Bei ganz langsamem Abdunsten einer Lösung in Essigäther konnte die Verbindung in warzigen, undeutlich ausgebildeten Kristallen erhalten werden.

0·2502 g Substanz gaben (nach Freudenberg) 0·0124 g CH_3COOH
 0·2320 g " " " " 0·08505 g CH_3COOH .
 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$. Ber. CH_3CO 23·8 %.
 Gef. CH_3CO 26·14, 26·27 %.

Die Verbindung enthält demnach eine Azetylgruppe mehr als die Caprarsäure und der Flechtensäure ist demnach eine freie Hydroxylgruppe zuzuschreiben. Des weiteren haben wir die leichte Löslichkeit der Verbindung in Benzol benützt, um einen Anhaltspunkt für die Molekelgröße der Caprarsäure zu gewinnen.

0·1494 g Substanz in 22·15 g Benzol gaben eine Depression von 0·06°.
 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$. Ber. $M = 542$.
 Gef. 575.

Kohlendioxyd-Abspaltung.

In einem Methoxylapparat nach Zeisel wurde eine Einwage der Flechtensäure mit einer hinreichenden Menge Jodwasserstoffsäure (1·17) im Ölbad auf 150° erhitzt. Durch die Apparatur wurde hierbei ein Strom sorgfältig gereinigten Wasserstoffs geleitet, um die entwickelte Kohlensäure in die mit Barytlösung beschickten Absorptionsapparate zu treiben. Test- und Leerversuche fielen befriedigend aus.

0·3818 g Substanz gaben 0·4505 g BaCO₃.

0·2169 g „ neutralisierten von einer vorgelegten, gestellten Ba(OH)₂-Lösung eine Menge, die einer Kohlendioxydmenge von 0·05665 g CO₂ entsprach.

C₂₄H₂₀O₁₂. Ber. CO₂ (auf 3 COOH) 26·4%.

Gef. 26·29% CO₂, 26·13 CO₂.

Der Caprarsäure sind demnach drei Karboxylgruppen zuzuschreiben, welche leicht abspaltbar sind und demnach wahrscheinlich an phenolischen Komplexen sitzen dürften. Es war hierbei nicht auszuschließen, daß eine dieser Karboxylgruppen in laktonisierter Form vorliege.

Einen weiteren Einblick in die Bindungsweise der einzelnen Sauerstoffatome gewährte die Bestimmung der aktiven Wasserstoffe nach Zerevitinoff.

0·1420 g Substanz in Pyridin gaben 28·8 cm³ Methan (24°, 749 mm)

0·2276 g „ „ „ 46·2 cm³ „ (26°, 749 mm).

C₂₄H₂₀O₁₂. Ber. (auf 4 OH) OH 13·62%.

Gef. OH 13·60, 13·58%.

Die Caprarsäure enthält demnach vier Hydroxylgruppen, welche derart sauer sind, daß man sie mit Lauge und Phenolphthalein titrieren kann, wobei die allerdings eintretende Orangefärbung der Lösung die Erkennung des Umschlagpunktes sehr erschwert. Der Wert wurde etwas höher als vier Hydroxylgruppen entsprechend gefunden.

Caprarsäure und Diazomethan.

1 g der analysenreinen Säure wurde mit einer ätherischen Auflösung von Diazomethan, welche aus 2 cm³ Nitrosomethylurethan in üblicher Weise bereitet worden war, übergossen. Unter Stickstoffentwicklung tritt fast vollständige Lösung ein. Es wurde nach 24 Stunden die noch Diazomethan enthaltende Lösung von ungelösten Bestandteilen filtriert, der Äther abdestilliert und die Methylierung zur Vervollständigung nochmals wiederholt. Nach fünftägigem Stehen wurde das Diazomethan und der Äther abdestilliert und der amorphe, im Vakuum zu einer gelblichen, glasigen Masse erstarrende Rückstand, der in Lauge vollständig unlöslich ist, der Analyse zu-

geführt. Die Methoxylbestimmung des Stoffes gab Methoxylwerte, die annähernd auf einen Gehalt von vier Methoxylresten hinwiesen und die Azetylbestimmung zeigte, daß die beiden Azetylgruppen intakt geblieben waren.

3.708 mg Substanz gaben (nach Zeisel-Pregl) 5.87 mg AgJ
0.0584 g " " (" Freudenberg) 0.02196 g CH_3COOH .

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ Ber. (auf 4 Methoxyle) OCH_3 22.3%.

Gef. 20.92%.

Ber. (auf 2 Azetylreste) CH_3CO 15.45%.

Gef. 13.41%.

Sind diese Werte auch nur Näherungswerte, was bei der amorphen Beschaffenheit der Substanz nicht verwunderlich ist, so betrachten wir sie doch insoweit als eindeutig, als sie es gestatten, eine Aussage über die Anzahl der Methoxyl- und Azetylgruppen überhaupt zu machen.

Tetra-methyl-caprarsäure und dimethylsulfat.

0.6 g des nach vorherigem Versuch erhaltenen Caprarsäuremono-methyläther-trimethylesters wurden mit wenig Wasser übergossen und mit 15 cm^3 Dimethylsulfat und der entsprechenden Menge 25%iger Kalilauge bei 60° methyliert. Die Reaktion wurde in einer halben Stunde durchgeführt. Nach halbstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt, das Extraktionsmittel mit Natriumsulfat getrocknet. Es wurden beim Abdestillieren des Äthers 0.4 g eines Öles gewonnen, welches im Exsikkator zu einem gelblichen Harze erstarrte. Die Substanz wurde, im Vakuum bei 100° getrocknet, zur Analyse gebracht.

4.678 mg Substanz gaben (nach Zeisel-Pregl) 11.33 mg AgJ.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ Ber. (auf 6 Methoxylreste) OCH_3 37.18%.

Gef. OCH_3 32.00%.

Nach Wiederholung der Methylierung mit den oben angegebenen Mengen Dimethylsulfat wurde der Methoxylgehalt konstant und auch durch energische neuerliche Methylierung bei 100° nicht weiter verändert.

3.200 mg Substanz gaben (nach Zeisel-Pregl) 8.580 mg AgJ.

CH_3O Ber. (auf 6 Methoxylreste) OCH_3 37.18%.

Gef. OCH_3 35.43%.

Durch diese Behandlungsweise werden demnach die beiden Azetylgruppen durch Methoxylgruppen verdrängt.

Da die Möglichkeit einer Kondensation durch die im Caprarsäuremolekel vorhandene Ketogruppe nicht von vorn-

herein von der Hand zu weisen war, haben wir das Molekulargewicht unseres Des-azetyl-trimethyl-äther-caprarsäure-trimethylesters untersucht und es normal gefunden.

0.1587 g Substanz in 22.10 g Benzol gaben eine Depression von 0.080°.

$C_{26}H_{28}O_{10}$. Ber. $M = 500$.

Gef. 458.

Dieses Ergebnis ist wahrscheinlich den Tatsachen entsprechend, jedoch nicht ganz einwandfrei, da bekanntlich amorphe Substanzen in ihren Lösungen nicht immer den Roultschen Gesetzen gehorchen.

Der Methylierungsbefund besagt demnach in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Methode von Zerewitinoff, daß die Caprarsäure vier Hydroxylgruppen enthält, von welchen eine wahrscheinlich infolge ihrer großen Azidität eine phenolische Hydroxylgruppe ist, während die drei übrigen in Form von drei Karboxylgruppen vorliegen. Außerdem finden sich in der Flechtensäure zwei Azetylreste, welche zwei Hydroxylgruppen verschließen. Der Umstand, daß bei weiterer energischer Methylierung keine Zunahme der Methoxylgruppen über sechs — also der Zahl der von vornherein vorhandenen Hydroxylgruppen — zu erzielen ist, berechtigt zur Annahme, daß die Flechtensäure weder eine laktonartige Bindung noch eine leicht durch alkalische Medien sprengbare Ätherbrücke enthält.

Phenylhydrazon der Caprarsäure.

0.5 g Caprarsäure wurden mit 0.3 g Phenylhydrazin (2½ Mole) unter Kühlung in einem Gläschen verrieben. Unter Erwärmen verwandelt sich die Mischung in eine gelbe, klebrige Masse, die durch portionenweise Zugabe von Alkohol unter Rühren in Lösung gebracht wird. Nach viertelstündigem Stehen wird so lange verdünnte Essigsäure hinzugefügt, bis eine leichte Trübung aufzutreten beginnt. Nach längerer Zeit setzt die Kristallisation eines gelben körnigen Körpers ein, der abgesaugt 0.4 g wog und nach dem Umlösen aus Alkohol sich bei 265° im evakuierten Röhrchen zersetzte.

7.904 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) 0.325 cm³ N (27°, 742 mm).

$C_{30}H_{26}O_{11}N_2$. Ber. N 4.44 %.

Gef. N 4.46 %.

Anilid der Caprarsäure.

0.25 g analysenreiner Säure wurden mit 0.9 g Anilin (2 Mole) zusammengebracht und die sich anfangs klebrig anfühlende, intensiv orangegelbe Substanz so lange geknetet, bis sie in bröckelige Stückchen zerfiel. Es wurde nun mit wenig

Alkohol verrieben und nach vorsichtigem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure auf eine Nutsche gebracht und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Der Stoff wurde aus heißem Alkohol in prächtigen gelben Nadeln erhalten.

7.720 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) $0.185 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (27° , 749 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 2.44%.

Gef. N 2.65%.

Kalischmelze der Caprarsäure.

2 g Caprarsäure wurden mit 15 g Zinkstaub und einer Auflösung von 24 g Natriumhydroxyd in 160 cm^3 Wasser im Wasserstoffstrome eine Stunde am kochenden Wasserbade erhitzt. Die gelbbraune Lösung wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des mit Natriumsulfat getrockneten Lösungsmittels gewannen wir ein gelbliches Öl, welches 2 g wog und keinen Ansatz zur Kristallisation zeigte. Der Stoff wurde auf vier Sublimationsröhrchen verteilt und über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Bei 12 mm Druck destilliert unter anfänglichem Schäumen ein gelbliches Öl, welches bereits in den höhersiedenden Anteilen kristallinische Aggregate erkennen läßt. Dieser Sirup, welcher in einer Menge von 0.56 g gewonnen werden konnte, wurde mit wenig Wasser aufgeköcht, filtriert und erkalten gelassen. Aus der sich trübenden Flüssigkeit schieden sich 0.12 g gelblicher Nadeln ab, die bei $100\text{--}105^\circ$ schmolzen. Durch achtmaliges Umlösen aus Wasser und verdünntem Alkohol konnte der Schmelzpunkt $122\text{--}123^\circ$ erreicht werden. Um einen scharfen Schmelzpunkt zu erzielen, ist es notwendig, die Verbindung längere Zeit im Vakuum bei 100° zu trocknen. Mit Ferrichlorid in wässrig-alkoholischer Lösung zusammengebracht, ist eine stumpfe Grünfärbung wahrzunehmen. Aus verdünnter Jodwasserstoffsäure wird kein Jod abgeschieden, längeres Kochen mit schwefliger Säure oder starker Bisulfitlösung verändert den Stoff in keiner Weise. Eine schwerlösliche Bisulfitverbindung konnte nicht erhalten werden. Auffallend ist die leichte Flüchtigkeit der Verbindung mit Wasserdämpfen und das bei 12 mm Druck im kochenden Wasserbade schon bedeutende Sublimationsvermögen. Auf dem Spatel erhitzt, erzeugt der Stoff einen an Salizylaldehyd erinnernden Geruch. Die Analyse des Stoffes stimmte auf die Bruttoformel $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

2.530 mg Substanz gaben (nach Pregl) 5.836 mg CO_2 , 1.281 mg H_2O

0.0824 g „ „ (nach Zerewitinoff) 26.6 mg Methan (26° , 749 mm)

0.0119 g „ (nach Rast) in 0.0942 g Kampfer gaben eine Depression von 33° C .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 63.16, H 5.30, OH 22.37% (auf 2 OH). $M = 152$.

Gef. C 62.91, H 5.65, OH 22.17% („ 2 OH). $M = 153$.

Oxim der bei 123° schmelzenden gelben Verbindung.

0.05 g Substanz wurden in verdünntem Alkohol gelöst und eine Lösung von 0.041 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0.0288 g Soda in wenig Wasser hinzugefügt. Nach 24 Stunden wird die nunmehr fast farblose Lösung im Exsikkator zur Trockene gebracht, der Rückstand mit wenig Wasser auf eine Nutsche gebracht und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.04 g. Die Rohsubstanz schmolz im evakuierten Röhrchen bei 180°, durch Umlösen aus Benzol, welches den Stoff in Form von bräunlichen Nadeln zur Abscheidung bringt, wurde der Schmelzpunkt auf 188° unter Zersetzung gebracht.

5.803 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) 0.416 cm³ N (24°, 761 mm).
 $C_8H_9O_3N$. Ber. N 8.38%.
 Gef. N 8.09%.

Anilid der gelben Abbauverbindung vom Schmelzpunkt 123°.

0.1 g Substanz wurde in wenig Alkohol gelöst und 0.043 g reines Anilin hinzugefügt. Die anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit vertieft sich und es scheiden sich rote Nadeln ab, die abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen wurden. Die Verbindung zersetzt sich nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 206° im evakuierten Röhrchen. Durch kurzes Erwärmen der Verbindung mit verdünnter Salzsäure wird der ursprüngliche Körper zurückgewonnen.

2.130 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) 0.123 cm³ N (15°, 745 mm).
 $C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.17%.
 Gef. N 6.55%.

Kalischmelze des gelben Abbaukörpers vom Schmelzpunkt 123°.

Auf Grund der Grünfärbung des Stoffes mit Eisenchlorid waren wir der Ansicht, ein Brenzkatechinderivat vor uns zu haben, die Kalischmelze zeigte jedoch, daß ein Orzinabkömmling vorliegen müsse.

0.1 g Substanz wurde mit 4 cm³ H₂O und 1 g Kalilauge in einer Wasserstoffatmosphäre 8 Minuten auf 170 und hierauf 2 Minuten auf 240° (Metallbad) erhitzt. Die braungelbe Schmelze wurde mit wenig Wasser in Lösung gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schieden sich hiebei noch größere Mengen des unveränderten Stoffes aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt

und der zurückbleibende Sirup unter vermindertem Druck destilliert. Es wurde so ein süß schmeckendes Öl erhalten, welches die Homofluoreszeinreaktion zeigte. Da die Verbindung nicht zur Kristallisation zu bringen war, verfahren wir nach den Angaben von Stenhouse¹⁰ und behandelten den Sirup mit überschüssigem Bromwasser und gewannen so eine kleine Menge einer sich aus Alkohol in stark lichtbrechenden Kristallen abscheidenden Substanz, welche sich mit dem bei 125° schmelzenden Pentabromorzin identisch erwies.

Der gelbe Abbaukörper ist demnach ein Orzinabkömmling.

Methylierung des gelben bei 123° schmelzenden Stoffes.

Machte es die Bestimmung der aktiven Wasserstoffe bereits sehr wahrscheinlich, daß unsere gelbe Verbindung zwei Hydroxylgruppen enthalten müsse, so waren wir doch bestrebt, diese Annahme durch Alkylierung zu erhärten.

0.4 g der Verbindung wurden mit wenig Wasser bedeckt und 50 cm³ Dimethylsulfat hinzugegeben und in kleinen Portionen nicht zu schwache Lauge unter kräftigem Schütteln zugefügt. Die Temperatur der gelben Flüssigkeit wurde zwischen 50 und 60° gehalten. Nachdem das Methylierungsmittel vollständig verschwunden war, wurde die Temperatur noch eine ½ Stunde auf 60° gehalten und dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Pottasche getrocknete Lösung ließ beim Abdestillieren 0.38 g eines schwach gelblichen Öles zurück, welches nach kurzem Stehen zu eisblumenähnlichen Kristallen erstarrte. Die Verbindung wurde mit tiefsiedendem Petroläther gewaschen und im Vakuum destilliert. Nach dem Umlösen aus Petroläther und abermaliger Destillation schmolz die nunmehr farblose Substanz scharf bei 92—93°. Die Analysenzahlen stimmten auf einen Dimethyläther.

3.481 mg Substanz gaben (nach Pregl) 8.546 mg CO₂, 2.159 mg H₂O
4.120 mg " " (nach Pregl) 10.148 mg CO₂, 2.592 mg H₂O
0.0578 g " " (nach Zeisel) 0.1499 g AgJ
0.0057 g " (nach Rast) in 0.0533 g Kampfer gaben eine Depression von 22°.

CH₃O. Ber. C 66.71, H 6.70, OCH₃ (2) 34.45%, M = 180.09.
Gef. C 66.95, H 6.94, OCH₃ (2) 34.25%, M = 194.0.
Gef. C 67.15, H 7.04.

Der Stoff enthält demnach zwei Methoxylreste, und dem gelben Abbaustoff sind demnach zwei alkylierbare Hydroxylgruppen zuzuschreiben.

¹⁰ Proc. Chem. Soc. London 20, S. 76.

Oxim des Dimethyläthers vom Schmelzpunkt 93°.

0.1 g des Dimethyläthers wurde in 10 cm³ Alkohol gelöst und 0.057 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0.057 g kalziierte Soda, in je 2 cm³ Wasser gelöst, hinzugegeben. Nach zweitägigem Stehen wurde die Lösung im Vakuum eingengt, die sich abscheidenden körnigen Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.11 g. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt bei 215—216° konstant (evakuiertes Röhrchen).

4.530 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) 0.300 cm³ N (23°, 759 mm).

$C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. N 7.18%.
Gef. N 7.47%.

Der dritte Sauerstoff liegt demnach in Form einer Karbonylgruppe vor.

Oxydation des Dimethyläthers vom Schmelzpunkt 93°.

Eine Entscheidung darüber, ob die Karbonylgruppe in Form einer Ketogruppe oder eines Aldehydrestes vorhanden sei, konnte durch Oxydation der methylierten Verbindung herbeigeführt werden.

0.1210 g des Dimethyläthers wurden in 30 cm³ Wasser suspendiert und am kochenden Wasserbade zum Schmelzen gebracht. Durch energisches Schütteln wurde das Öl in möglichst feine Verteilung gebracht und in diese Emulsion nach dem Zusatz einer kleinen Menge Pottasche eine Auflösung von 0.07 g Kaliumpermanganat in 40 cm³ Wasser (1 Atom Sauerstoff) portionenweise eingetragen. Es tritt rasche Entfärbung ein. Nachdem der Braunstein mit schwefeliger Säure entfernt war und der mit Pottasche alkalisch gemachten Lösung mit Äther die eventuell noch vorhandenen indifferenten Stoffe entzogen worden waren, wurde die Säure nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure der Flüssigkeit in einer Rohausbeute von 0.115 g mit Äther entzogen. Nach zweimaligem Umlösen aus nicht zu stark verdünntem Alkohol wurde die Substanz in plattigen Kristallen vom Schmelzpunkt 184° im evakuierten Röhrchen erhalten.

4.331 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9.718 mg CO₂, 2.360 mg H₂O
3.370 mg (nach Zeisel-Pregl) 7.940 mg AgJ.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.23, H 6.17, OCH 31.63%.
Gef. C 61.18, H 6.09, OCH 31.13%.

Der Dimethyläther unseres Abbaukörpers geht demnach bei der Oxydation unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms fast in quantitativer Ausbeute ohne Verlust von Kohlenstoff in eine Karbonsäure über. Es kann demnach nur ein Aldehyd vorliegen. Da unsere Oxydationssäure einen von uns an die bereits von Herzig¹¹ durch Methylieren von 1-Methyl-3,5-dioxybenzoesäure (4) mit Diazomethan und Verseifung des gebildeten Dimethyl-äther-methylesters gewonnene 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) erinnerte, führten wir einen Vergleich der beiden bei 184° im evakuierten Röhrchen schmelzenden Substanzen durch. Die Kristallgestalt war gleich, und miteinander gemischt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes. Zur Sicherheit führten wir unsere Oxydationssäure mit Diazomethan in den Methylester über.

0.01 g der Säure wurden in einem Kölbchen mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan übergossen. Unter Stickstoffentwicklung tritt sofortige Lösung ein. Nach 24 Stunden wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand in einem Röhrchen im Vakuum destilliert. Das so erhaltene Öl erstarrte sofort kristallinisch und zeigte einen Schmelzpunkt von 82–83°, während Herzig für den Methylester der 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) einen Fließpunkt von 83° angibt. Der Mischschmelzpunkt der beiden Verbindungen liegt bei derselben Temperatur.

Es kommt demnach unserer Oxydationssäure mit Sicherheit die Konstitution der 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure zu; dem Dimethyläther vom Schmelzpunkt 93° ist die Formel des 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzaldehyds (4) (Formelbild III), zuzuschreiben und der gelbe Abbaudehyd müßte sich mit dem 1-Methyl-3,5-benzaldehyd (4) identifizieren lassen. Während der Vergleich unseres Dimethyläthers mit dem 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzaldehyd (4) vollständige Identität ergab, war es uns bisher nicht möglich, unseren gelben Abbaustoff mit dem entsprechenden synthetischen Aldehyd zu vergleichen, da die Versuche zur Synthese des 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) bisher gescheitert sind.

Oxydation des flüssigen Äthers.

Wie wir bereits im allgemeinen Teil kurz erwähnten, erhielten wir bei der Methylierung des rohen Abbaualdehyds neben dem festen, bei 93° schmelzenden Dimethyläther eine flüssige Verbindung, welche nur in geringer Menge vorlag und durch Aufkochen mit tiefsiedendem Petroläther dem festen Methylierungsprodukt entzogen werden konnte. Die gesammelten Petrolätherauszüge wurden vom Lösungsmittel befreit und das

¹¹ Monatsh. Chem. 24, 1903, S. 896, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 112, 1903 S. 896.

zurückbleibende Öl, welches auch nach Monaten keinen Ansatz zur Kristallisation zeigte, im Vakuum destilliert. Da die geringe Menge der uns zur Verfügung stehenden Substanz es uns unmöglich macht, die Flüssigkeit, die natürlich noch geringe Mengen des bei 93° schmelzenden Stoffes enthalten mußte, analysenrein zu gewinnen, haben wir den Stoff sofort ohne Analyse oxydiert.

0.3 g des Öles wurde in heißem Wasser suspendiert und am kochenden Wasserbade nach Zugabe von wenig Pottasche mit einer Kaliumpermanganatlösung versetzt, welche einem Atom Sauerstoff entsprach. Der abgeschiedene Braunstein wurde mit schwefliger Säure in Lösung gebracht und die mit Soda alkalisch gemachte Lösung zur Entfernung nichtsaurer Stoffe mit Äther ausgeschüttelt. Nach neuerlichem Ansäuern wurden die bei der Oxydation gebildeten Säuren mit Äther aufgenommen. Es konnten so 0.25 g einer Säure gewonnen werden, welche sich aus Alkohol in Nadeln abschied und im evakuierten Röhrchen bei 180° unter Zersetzung schmolz und mit der bei 184° schmelzenden 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure gemischt, eine starke Depression des Schmelzpunktes gab (160°).

4.129 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9.515 mg CO₂, 2.532 mg H₂O

2.319 mg " " (" Zeisel) 6.10 mg AgJ

3.458 mg " " 7.988 mg CO₂, 2.148 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 62.79, H 6.70, OCH₃ 29.50%.

Gef. C 63.00, H 6.95%.

Gef. C 62.88, H 6.86%.

Die Verbindung unterscheidet sich demnach von der 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) durch den Mehrgehalt eines CH₂.

Da es nun naheliegend war, der Verbindung das Gerüste des 1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenzols zugrunde zu legen, unternahmen wir eine Synthese des Stoffes.

1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenzol.

Diese Verbindung, welche bereits von Herzig und von Simon¹² durch Kernmethylierung von Orzinabkömmlingen, bzw. durch Reduktion des Kondensationsproduktes, welches aus zwei Molen Orzin und einem Mol Formaldehyd erhältlich ist, gewonnen wurde, ließ sich nach der Reduktionsmethode von Clemmensen aus Orzylaldehyd gewinnen.

7 g Orzylaldehyd wurden mit 28 g Zinkstaub, der kurze Zeit mit 20 cm³ einer 6%igen Lösung von Merkurichlorid behandelt war und hierauf auf einer Nutsche gut mit Wasser gewaschen worden war, und 50 cm³ roher Salzsäure drei Stunden

¹² Simon, Arch. Pharmaz., 1906, S. 459.

gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Kaliumbikarbonat alkalisch gemacht und energisch mit Äther ausgeschüttelt.

Der Äther ließ beim Abdestillieren eine Kristallmasse (6.6 g) zurück, welche etliche Male mit wenig kaltem Wasser behandelt wurde. Diese Wasserauszüge enthielten neben geringen Mengen Orzylaldehyd das Dimethylphendiol, welches durch Eindampfen der Lösungen und Destillation im Vakuum als fast farbloses Öl erhalten wurde, das langsam zu einer schwach süßschmeckenden, Ferrichloridlösung blau färbenden, kristallinen Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt der Verbindung, welche in einer Menge von 0.5 g vorlag, lag entsprechend den Angaben von Simon bei 133—134°.

Durch Wiederholung dieser Reduktion unter Verwendung des nur mit geringen Verlusten zurückgewonnenen Orzylaldehyds wurden etliche Gramme des Phenols hergestellt.

1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4).

1.5 g des Phenols wurde mit 8 g Kaliumbikarbonat und 6 cm³ Wasser unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd 6 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Das bräunliche Reaktionsgemisch wurde in wenig Wasser gelöst und ausgeäthert, um das unveränderte Phenol zu entfernen. Die wässrige Phase wurde nun angesäuert und die sich abscheidende Säure mit Äther aufgenommen. Es wurden so 0.6 g einer in Nadeln sich abscheidenden Säure gewonnen, welche nach Umlösen aus Alkohol bei 159—160° schmolz.

4.311 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9.371 mg CO₂, 2.136 mg H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.24, H 5.54%.

Gef. C 59.33, H 5.54%.

Wenn auch der Eintritt der Karboxylgruppe beim Behandeln eines metaständigen Dioxybenzols mit Kaliumbikarbonat nicht immer ausschließlich zwischen den beiden phenolischen Hydroxylresten erfolgt, sondern die eintretende Karboxylgruppe öfters eine der beiden anderen Orthostellungen zu den phenolischen Hydroxylen besetzt und so Gemische der beiden möglichen Formen auftreten, schreiben wir doch unserer Säure, auf Grund der Tatsache, daß beim Einwirken von Bikarbonat auf Orzin vorwiegend die 1-Methyl-3,5-dioxybenzoessäure (4) auftritt, die Konstitution der 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4) zu.

1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4).

0.2 g der Säure wurden mit 3 cm³ analysenreinem Dimethylsulfat und 30%iger Lauge bei 50—60° methyliert. Nach halbstündigem Stehen bei gelinder Temperatur wurde ausgeäthert

und so 0.1 g eines Öles erhalten, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es wurde sofort der Verseifung zugeführt.

0.5 g des Rohesters wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und 1.5 g Stangenkali in 5 cm³ Wasser hinzugefügt. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die alkalische Flüssigkeit zur Entfernung von Verunreinigungen ausgeäthert, angesäuert und neuerlich mit Äther ausgeschüttelt. Es wurden so 0.48 g einer Säure gewonnen, die noch stark mit Schmieren verunreinigt war. Durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol wurde die Verbindung beim langsamen Erkalten in prächtigen Prismen erhalten, die im evakuierten Röhrchen bei 185° schmolzen.

2.843 mg Substanz gaben (nach Zeisel) 6.320 mg AgJ.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. (2 OCH₃) OCH₃ 29.5%.

Gef. OCH₃ 29.36%.

Mit unserer Abbausäure vom Schmelzpunkt 182—184° gemischt, ergab sich keine Depression. Unsere Abbausäure ist demnach mit der 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) identisch.

Methylierung der 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4).

Sowohl die durch Oxydation wie die durch Synthese gewonnene Säure gab bei der Methylierung mit Diazomethan einen öligen Ester, der nur nach langen Bemühungen kristallisiert erhalten werden konnte. Die Verbindungen schmolzen nach dem Sublimieren im Vakuum und Abpressen auf Fließpapier bei 40—41°. Miteinander gemischt, lag der Fließpunkt bei derselben Temperatur. Die Stoffe sind demnach identisch.

2.696 mg Substanz gaben (nach Zeisel) 8.400 mg AgJ.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. OCH₃ (3 OCH₃) 41.50%.

Gef. OCH₃ 41.18%.

Orzin.

Werden die wässerigen Mutterlaugen, wie sie beim Umlösen des gelben Abbaudehyds gewonnen werden, im Vakuum eingedunstet und bei kleinem Volumen die in Wasser schwerlöslichen Bestandteile durch Filtration entfernt, so resultiert ein gelblicher Sirup, welcher süß schmeckt, mit etwas brennendem Nachgeschmack und nach Tagen keine Kristallisation erkennen ließ. Der Stoff wurde zweimal im Vakuum destilliert, dann in Wasser gelöst und mit wenig Bromwasser behandelt. Wir erhalten eine gelbliche Fällung, welche aus Alkohol in

Nadeln erhalten wurde und einen Schmelzpunkt 102° aufwies. Mit nach Lamparter¹³ erhaltenem Tribromorzin vom Schmelzpunkt $102-103^{\circ}$ gemengt, ergab sich keine Veränderung des Schmelzpunktes. Es liegt demnach Orzin vor.

Diese Untersuchung wurde mit Unterstützung aus den Erträgen der Scholz-Stiftung der Akademie der Wissenschaften in Wien durchgeführt. Wir fühlen uns verpflichtet, auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank für die uns zuteil gewordene Hilfe zum Ausdruck zu bringen.

¹³ Liebigs Ann. 134, 1865, S. 258.

Über die Konstitution der Cetrarsäure

Von

Georg Koller und Ehrenfried Kandler

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

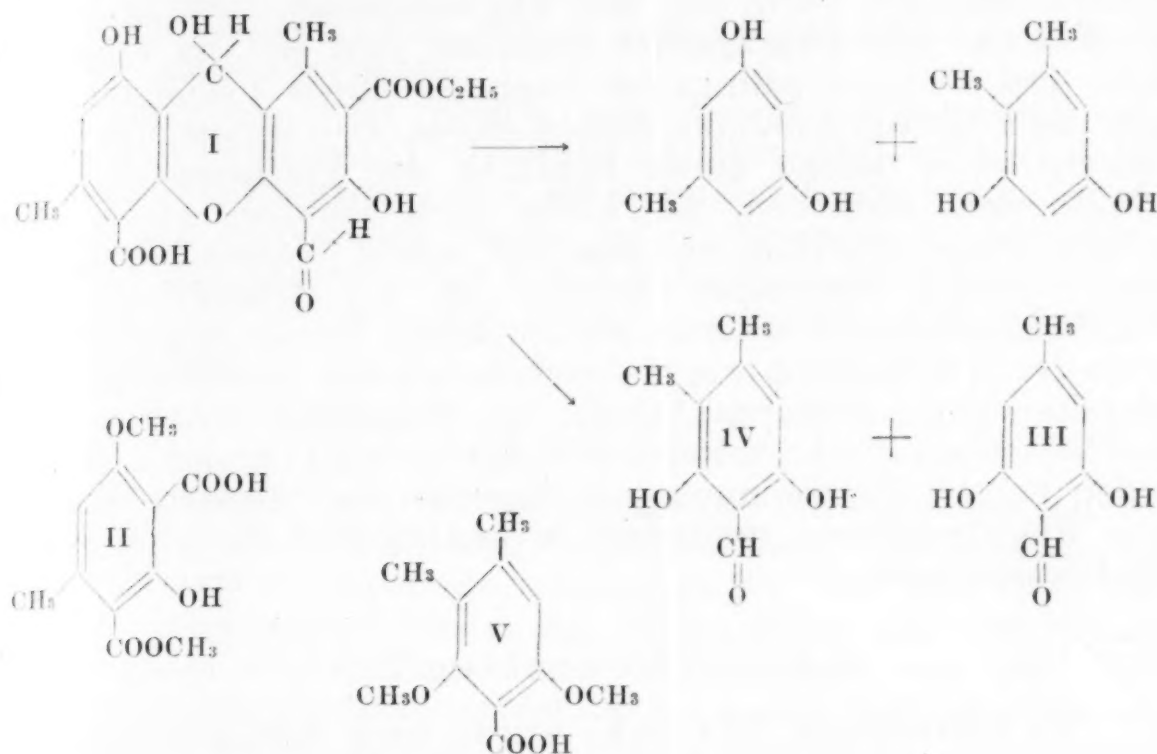
(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1930)

In einer vor längerer Zeit erschienenen Untersuchung über die Cetrarsäure¹ konnten wir diesem Flechtenstoff mit größter Wahrscheinlichkeit die Konstitution eines dikarboxylierten Xanthydrols (I) zuschreiben, dessen beide aromatische Kerne von Orzinresten gebildet werden. Einen dieser Orzinreste konnten wir nun beim oxydativen Abbau einer methylierten Cetrarsäure in Form einer 1-Methyl-2-karbmethoxy-3-oxy-5-methoxybenzol-4-karbonsäure (II) isolieren und damit die Bindungsstellen dieses Restes im Molekül der Flechtensäure festlegen. Den zweiten aromatischen Rest konnten wir damals nicht direkt nachweisen, wir vermuteten nur die Anwesenheit eines zweiten Orzinkernes, welcher außer einer Karbäthoxygruppe einen Aldehydrest tragen sollte.

Bereits Simon² hatte beim Abbau der Cetrarsäure neben Orzin und 1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenzol in kleiner Menge einen gelben Stoff gewonnen, dem Simon Ketonfunktionen zuschrieb, dessen Bruttoformel und Konstitution jedoch unsicher geblieben waren. Da es uns möglich erschien, daß die Cetrarsäure ebenso wie die Caprarsäure³ bei der reduzierenden Kalischmelze neben Orzin und das oben erwähnte Dimethyldioxybenzol, auch den 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) und den 1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenz-aldehyd (4) (III und IV) geben könnte, haben wir das Reaktionsprodukt, wie es bei der reduzierenden Kalischmelze der Cetrarsäure erhalten wird, ebenso weiter behandelt, wie es bei der Untersuchung der Caprarsäure geschehen ist. Wir konnten auch tatsächlich in bester Übereinstimmung mit der von uns angenommenen Formel für die Cetrarsäure, den 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) isolieren, der sich mit der aus Caprarsäure gewonnenen Verbindung identifizieren ließ. Den 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) konnten wir nicht in reiner Form gewinnen, seine Anwesenheit in dem unreinen Aldehydgemisch ließ sich jedoch bei der Methylierung nachweisen. Es konnte nämlich neben dem bei 93° schmelzenden Dimethyläther des 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) ein flüssiger Stoff gewonnen werden, welcher bei

¹ G. Koller und E. Krakauer. Monatsh. Chem. 53 und 54, 1929, S. 931, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (IIb) 138 (Suppl.), 1929, S. 931. ² O. Simon, Arch. Pharmaz. 240, 1902, S. 521; 244, 1906, S. 459. ³ G. Koller und W. Passler, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 212, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (IIb) 139, 1930, S. 482.

der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure überging (V). Die reduktive Spaltung der Cetrarsäure erfolgt demnach schematisch auf folgende Weise:



Waren unsere experimentellen Befunde und unsere Überlegungen richtig, so mußte des weiteren sowohl der aus Caprarsäure wie aus Cetrarsäure gewonnene Aldehyd mit dem von Pfau⁴ durch Spaltung von Atranorin erhaltenen Atranol identisch sein. Die beiliegende Tabelle enthält die Konstanten der aus Caprarsäure, Cetrarsäure und Atranorin gewonnenen Verbindungen und ihrer Derivate.

Abbaualdehyd aus	Schmp.	Anilid	Oxim	Dimethyläther
Cetrarsäure	122°—124°	Gelbe Prismen Schmp. 205°	Braune Nadeln Schmp. 188°	Weißer Nadeln Schmp. 93°
Caprarsäure	121°—123°	Gelbe Prismen Schmp. 206°	Braune Nadeln Schmp. 187°	Weißer Nadeln Schmp. 93°
Atranorin	124°	Schmp. 207°	Braune Schuppen Schmp. 188°	Weißer Nadeln Schmp. 92°

Es zeigt sich demnach beste Übereinstimmung.

Die entsprechenden Verbindungen gaben auch nach dem Mischen keine Depression des Schmelzpunktes, sie sind demnach identisch.

⁴ A. Pfau, Helv. chim. Acta 9, 1926 S. 650

Die Versuche, den Aldehyd synthetisch aufzubauen, sind bisher gescheitert, jedoch werden die Versuche in dieser Richtung fortgesetzt. Übrigens müßte diese Verbindung, deren Feststellung eine fundamentale Stütze für unsere Cetrarsäureformel bedeutet, auch aus der Physodalsäure, welche nach O. Hesse⁵ mit Caprarsäure identisch sein soll, zu erhalten sein. Des weiteren gelingt der Nachweis dieser Verbindung — also des 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) — in den Flechtensäuren selbst leicht durch Erhitzen der Flechtensäuren im evakuierten Röhrchen. Es bildet sich nämlich hierbei ein gelbes, öliges Destillat, welches, mit wenig Wasser behandelt, den Aldehyd abscheidet, welcher an der Grünfärbung mit Ferri-chlorid leicht erkannt werden kann. Dieser rasche Nachweis der Verbindung, die wahrscheinlich ein wesentlicher Bestandteil einer größeren Anzahl von depsidisch gebauten und kondensierten Flechtenstoffen sein dürfte, wird für den Lichenologen bei der Bestimmung von Flechten und kleinen Mengen von Flechtensäuren zumindest in qualitativer Beziehung von Bedeutung sein.

Experimenteller Teil.

5 g Cetrarsäure (Merck) wurde nach den Angaben von Simon mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub im Wasserstoffstrom am kochenden Wasserbade digeriert. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Das mit Natriumsulfat getrocknete Lösungsmittel hinterließ beim Abdestillieren 4.8 g eines amorphen Rückstandes, welcher in etliche Sublimationsröhrchen gebracht wurde und im Vakuum, über freier Flamme vorsichtig erhitzt, ein gelbliches Öl destillieren ließ, welches 0.9 g wog.

Die Substanz wurde mit möglichst wenig heißem Wasser in Lösung gebracht, von ungelösten harzigen Bestandteilen abfiltriert und erkalten gelassen. Es schieden sich nun langsam gelbliche Nadeln ab, welche 0.2 g wogen und durch wiederholtes Umlösen aus Wasser und verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 122—124° erreichten. Um einen scharfen Schmelzpunkt zu erzielen, ist es notwendig, die Verbindung 5 Minuten im kochenden Wasserbad bei 12 mm zu trocknen. Die Kohlenstoffwerte lagen immer etwas zu hoch. Auf Grund dieser Tatsache waren wir anfangs geneigt, dem Stoffe die Bruttoformel $C_{11}H_{12}O_4$ zuzuerkennen, für welche sich für Kohlenstoff 63.5% und für Wasserstoff 5.8% berechnen lassen. Waren schon die physikalischen Eigenschaften der Verbindung, wie ihre leichte Flüchtigkeit, mit dem höheren Molekelgewicht nicht recht vereinbar, so wiesen der Stickstoffgehalt des Anilids und des Oxims — abgesehen von der Molekelgewichtsbestimmung — auf eine Verbindung $C_8H_8O_3$ hin.

⁵ O. Hesse, J. prakt. Chem. 93, 1915, S. 439.

4·101 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9·575 mg CO₂, 2·010 mg H₂O.

C₈H₈O₃. Ber. C 63·16, H 5·32 %.
Gef. C 63·68, H 5·45 %.

Der etwas zu hohe C-Wert ist wahrscheinlich auf eine unmerkliche Beimengung von 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) zurückzuführen.

Der Stoff zeigt ebenso wie die aus Caprarsäure oder Atranorin gewonnene Verbindung mit Ferri-chlorid in wässrig-alkoholischer Lösung eine schmutzige Grünfärbung, welche bereits von Simon an seinem gelben Abbaukörper beobachtet wurde. Mit Atranol oder mit 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd aus Caprarsäure gemischt, ergab sich keine Depression des Fließpunktes.

Anilid.

Während Pfa u für das Anilid des Atranols und wir für das Anilid des Abbaualdehyds sowohl aus Caprarsäure wie aus Cetrarsäure einen Zersetzungspunkt von 207° bzw. 206° fanden, zeigt nach Simon das Anilid seiner aus Cetrarsäure gewonnenen Verbindung einen Schmelzpunkt von 189°. Wie wir feststellen konnten, ist der Simonsche Befund dahin abzuändern, daß es gelingt, den Schmelzpunkt der Verbindung durch Umlösen aus Alkohol auf 206° hinaufzutreiben, ein Umstand, der wohl auf die mangelnde Reinheit des Simonschen Abbaukörpers zurückzuführen sein dürfte. Wir haben zur Sicherheit eine Stickstoffbestimmung des Anilids vorgenommen, welche den für C₁₄H₁₃O₂N berechneten Wert ergab. Mit dem Anilid des Atranols, welches wir nach den Angaben von Pfa u aus Atranol gewonnen hatten, gemischt, ergab sich keine Depression des Zersetzungspunktes.

Oxim.

0·18 g des Aldehyds wurde mit Alkohol in Lösung gebracht und 0·1358 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0·099 g kalzinierter Soda hinzugefügt. Die ursprüngliche Gelbfärbung der Lösung verschwindet nach kurzem Stehen. Nach drei Tagen wird die Flüssigkeit über Chlorkalzium vollständig eingedampft und der Rückstand mit wenig Wasser auf eine Nutsche gebracht. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzol lag die Verbindung in glasglänzenden bräunlichen Nadeln vor, welche bei 188° im evakuierten Röhrchen unter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung gab, mit dem bei 188° schmelzenden Oxim des Atranols gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes. Die verschiedene Angabe der Kristallform — Pfa u beobachtete Schuppen, während wir Nadeln erhielten — dürfte darauf zurückzuführen sein, daß Pfa u das Oxim aus Alkohol, wir jedoch aus Benzol umlöst.

Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung

Von

Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

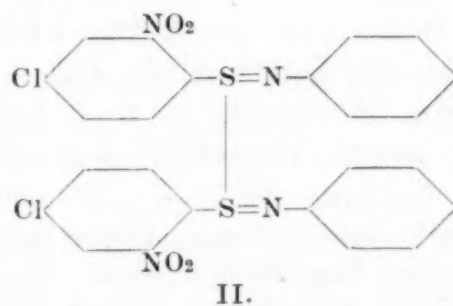
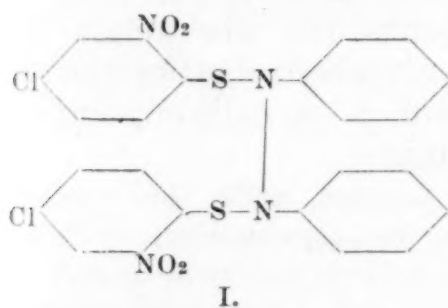
Über die organische Schwefel-Stickstoff-Bindung, u. zw. speziell über den Oxydationsverlauf bei der Gruppierung $\text{Ar-S-NH-Ar}'$ war bereits in einer Reihe von Mitteilungen gemeinsam mit E. Gebauer-Fülneegg berichtet worden¹.

In vorliegender und den folgenden Mitteilungen soll nun die erwähnte, bisher noch nicht ganz aufgeklärte Oxydationsreaktion, weiter untersucht und anschließend daran die Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung überhaupt erweitert werden.

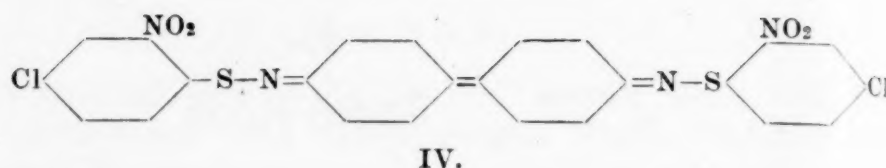
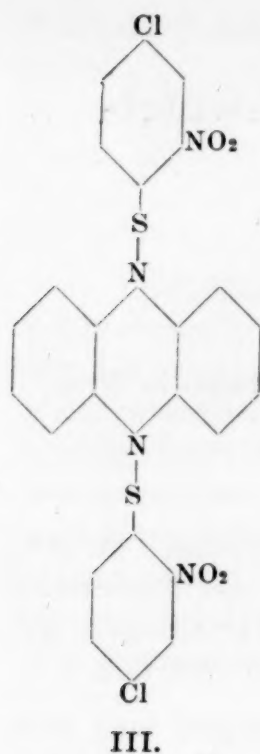
Es war bereits gefunden worden, daß zum Eintritt des Oxydationsvorganges bei Arylschwefelaryliden das Vorhandensein eines freien, bei der Oxydation austretenden Iminowasserstoffatoms erforderlich ist, da sich Verbindungen

vom Typus $\text{Ar-S-N} \begin{matrix} \text{Ar}_1 \\ \text{Ar}_2 \end{matrix}$ nicht analog oxydieren ließen².

Für das aus 4-Chlor-2-nitro-phenyl-schwefel-anilid³ erhaltene Oxydationsprodukt waren die vier doppelmolaren Formeln (I—IV) aufgestellt worden⁴, von denen IV auf Grund des Verhaltens von Chlornitrophenylschwefelbenzidid bzw. *p*-chloranilid und -toluidid bereits ausgeschaltet wurde⁵, während unter den anderen noch keine Entscheidung getroffen werden konnte.



¹ E. Gebauer-Fülneegg u. E. Riesz, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 57; 48, 1927, S. 645; 49, 1928, S. 31; 52, 1929, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (II b) 135, 1926, S. 57; 136, 1927, S. 645; 137, 1928, S. 31; 138, 1929, S. 365. ² Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 646, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 646. ³ Herstellung, vgl. Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 650, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 650; vgl. Methode von Th. Zincke, Ann. 391, 1912, S. 55; Ann. 416, 1918, S. 86. ⁴ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 647, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 136, 1927, S. 647. ⁵ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 649; 52, 1929, S. 365; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 649; 138, 1929, S. 501.

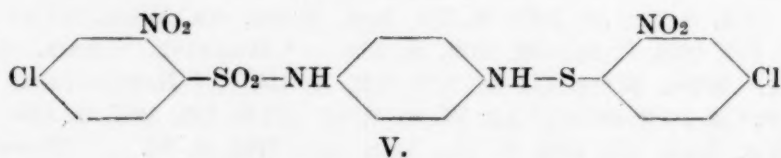


Andererseits waren die Oxydationsprodukte aus Chlornitrophenylschwefel-*p*- u. *o*-oxyanilid und Chlornitrophenylschwefel-dimethyl-*p*-phenylendiamin monomolar und chinoid als Chinonschwefelimine aufgefaßt worden ⁶ ($\text{Ar} - \text{S} - \text{N} = \text{Ar}_1 = \text{O}$,

bzw. $\text{Ar} - \text{S} - \text{N} = \text{Ar}_1 = \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{X} \end{smallmatrix}$), während für das aus sym. Bis-[chlornitrophenylschwefel]-*p*-phenylendiamin erhaltene Oxydationsprodukt überhaupt noch keine Formel aufgestellt werden konnte ⁷.

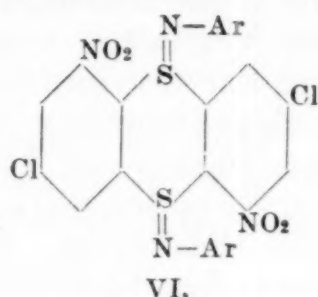
In vorliegender Arbeit erfolgte nun zunächst die Fragestellung, ob nicht außer der Eliminierung des Iminowasserstoffatoms auch noch Valenzänderung des Schwefels, u. zw. Übergang von der zweiwertigen in die vierwertige Form für die Oxydationsreaktionen charakteristisch sei. Zur Beantwortung dieser Frage wurden zunächst die korrespondierenden Verbindungen mit sechswertigem Schwefel hergestellt, in welchen der Schwefel in keine höhere Valenzstufe übergehen kann, u. zw. die Sulfanilide aus 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid mit Anilin, Benzidin, *p*- u. *o*-Aminophenol, *p*- u. *o*-Phenylendiamin bzw. asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin.

Im Falle des *p*- u. *o*-Phenylendiamins konnten, außer den symmetrisch zweifach substituierten Verbindungen, auch die asymmetrisch einfach substituierten dargestellt werden, von denen das *p*-Phenylendiamin-Derivat mittels der einen noch freien Aminogruppe nochmals mit Chlornitrophenylschwefelchlorid zur Verbindung V kondensiert werden konnte.

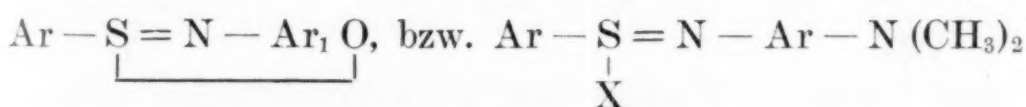


⁶ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 57, 49, 1928, S. 31, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien, (II b) 135, 1926, S. 57, 137, 1928, S. 57. ⁷ Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 36, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 36.

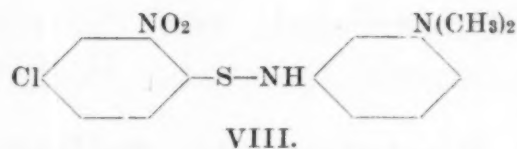
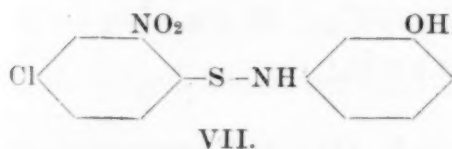
Bei allen dargestellten Sulfaniliden, mit Ausnahme der noch eine freie Aminogruppe enthaltenden, verlief nun die Oxydation negativ. Diesen Befund könnte man zunächst dahin deuten, daß es eben bei der Oxydation der Arylschwefelarylide nicht ausschließlich auf den — auch in den Arylsulfaryliden — vorhandenen freien Iminowasserstoff ankommt, sondern daß auch der Schwefel beteiligt ist, welcher in eine höhere Wertigkeitsstufe übergeht, was bei Sulfaniliden nicht mehr möglich ist. Mit dieser Annahme stünde dann allerdings von den früher erwähnten Formeln für das Oxydationsprodukt des Chlornitrophenylschwefelanilids nur Formel II in Übereinstimmung und eine weitere bisher noch nicht aufgestellte Formulierung als Thianthrenderivat⁸ VI.



Auch die sich vom *o*- u. *p*-Aminophenol bzw. asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin ableitenden Oxydationsprodukte, die bisher chinoid aufgefaßt wurden⁹, müßten dann mit vierwertigem Schwefel anders, u. zw. als Thioniumverbindungen, formuliert werden.



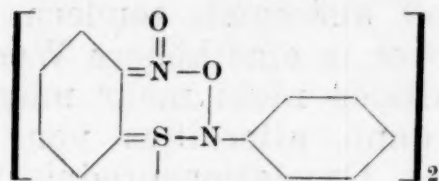
Um letztere Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurden aus Chlornitrophenylschwefelchlorid mit *m*-Aminophenol bzw. asym. Dimethyl-*m*-phenylendiamin die Anilide VII und VIII hergestellt,



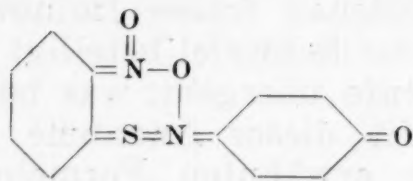
die bei Zutreffen der Thioniumformulierung analoge Oxydationsprodukte geben müßten wie die *o*- u. *p*-Derivate, während eine chinoide Formulierung hier a priori wegfällt. Der Umstand, daß sich die Verbindung VII und VIII nicht analog wie *o*- u. *p*-Derivate oxydieren ließen, spricht für die chinoide Formulierung bei letzteren.

⁸ Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß Lecher und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 411, aus Arylschwefelchloriden durch Einwirkung von Aluminiumchlorid allerdings vergeblich Thianthrenbildung anstrebten. ⁹ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 57; 49, 1928, S. 31, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 57, 137, 1928, S. 31.

Aus dieser Beobachtung geht zunächst hervor, daß, falls bei der Oxydation eine Valenzänderung des Schwefels eintritt, dieselbe nicht auf Kosten der chinoiden Bindung angenommen werden kann. Bei einer solchen könnte dagegen vielleicht die vorhandene Nitrogruppe beteiligt sein (IX, X).



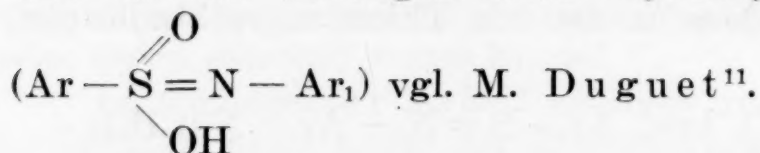
IX.



X.

Inwieweit diese Annahme richtig ist, sollen Versuche mit Arylschwefelaryliden, die keine Nitrogruppen enthalten, zeigen.

Der Unterschied im Verhalten von Arylschwefelaryliden und Arylsulfaryliden bei der Oxydation läßt sich jedoch auch ohne Annahme einer Valenzänderung des Schwefels erklären, u. zw. durch die Verschiedenheit des Iminowasserstoffatoms in den beiden Körperklassen¹⁰; in den Schwefelaryliden ist nämlich das Iminowasserstoffatom indifferent, durch Alkali nicht ersetzbar. Dagegen reagiert das Iminowasserstoffatom in Sulfaniliden sauer und ist durch Alkali ersetzbar. Sulfanilide reagieren also wie einbasische organische Säuren, so daß man eventuell an eine Bindung des Wasserstoffatoms an Sauerstoff, also an das Vorliegen einer Hydroxylgruppe denken kann



Die Versuche werden zur Aufklärung aller dieser Verhältnisse fortgesetzt und soll in einer nächsten Mitteilung darüber berichtet werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

(Mitbearbeitet von A. Lorenz, Ch. Myschalow und O. Strakosch.)

I. Herstellung der Sulfanilide und Oxydationsversuche mit denselben.

4-Chlor-2-nitrobenzolsulfanilid¹².

Oxydationsversuche mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd bzw. Natriumbichromat in Eisessiglösung lieferten Ausgangsmaterial.

¹⁰ Prof. Kehrman n †, Lausanne, stimmte anlässlich einer Unterredung im Jahre 1927 dieser Auffassung bei. ¹¹ Chem. Centr. I, 1906, S. 1529. ¹² Herstellung, vgl. E. Riesz, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 266, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 742.

Sym. Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-benzidid.

2 Mol 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid und 2 Mol Benzidin, in ätherischer Lösung kondensiert, gaben ein oberhalb 290° unter Zersetzung schmelzendes Produkt. Reinigung durch Umlösen mit Lauge und Eisessig.

0.1414 g Substanz: 0.2390 g CO₂, 0.0340 g H₂O
 0.1376 g " 0.0646 g AgCl, 0.1046 g BaSO₄.
 C₂₄H₁₆O₈N₄S₂Cl₂. Ber.: C 46.21, H 2.59, Cl 11.38, S 10.29%.
 Gef.: C 46.10, H 2.69, Cl 11.61, S 10.44%.

Oxydationsversuche mit dem Benzidid verliefen negativ; es wurde stets Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

4-Chlor-2-nitrobenzolsulfonyl-4'-oxyanilid.

2 Mol *p*-Aminophenol, in heißer ätherischer Lösung mit 1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid kondensiert, ergaben ein bei 92—93° schmelzendes Produkt. Reinigung durch Umfällen mit Lauge und Schwefelsäure.

0.1023 g Substanz: 0.1635 g CO₂, 0.0293 g H₂O
 0.1075 g " 8.0 cm³ N (19°, 755 mm).
 C₁₂H₉O₅N₂SOCl. Ber.: C 43.82, H 2.76, N 8.53%.
 Gef.: C 43.59, H 3.20, N 8.64%.

Oxydationsversuche ergaben Ausgangsmaterial.

4-Chlor-2-nitrobenzolsulfonyl-2'-oxyanilid.

1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid, in der Hitze mit 2 Mol *o*-Aminophenol kondensiert, ergab ein nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 122—123° schmelzendes Produkt.

0.0937 g Substanz: 0.1509 g CO₂, 0.0246 g H₂O
 0.1078 g " 8.15 cm³ N (20°, 749 mm).
 C₁₂H₉O₅N₂SOCl. Ber.: C 43.82, H 2.76, N 8.53%.
 Gef.: C 43.92, H 2.94, N 8.68%.

Die Oxydationsversuche verliefen analog zum *p*-Isomeren ergebnislos.

Sym. Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-1',4'-diaminobenzol.

2 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid wurden in ätherischer Lösung mit 2 Mol *p*-Phenylendiamin erwärmt, zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure digeriert, wobei ein nach seiner Reinigung durch Umfällen mit Lauge und Salzsäure bei 250° unter Zersetzung schmelzender Körper zurückblieb. Aus dem salzsauren Filtrat fiel beim Neutralisieren mit Lauge etwas Mono-(chlornitrobenzolsulfonyl-*p*-diaminobenzol aus, welches bei dem folgenden Versuche als Haupt-

produkt erhalten wurde und durch Bildung eines violetten Farbstoffes mit β -Naphthol identifiziert werden konnte.

0.0971 g Substanz: 0.1419 g CO_2 , 0.0222 g H_2O

5.350 mg „ 0.475 cm^3 N (24°, 740 mm)

4.455 mg „ 2.350 mg AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$. Ber.: C 39.47, H 2.21, N 10.24, Cl 12.96%.

Gef.: C 39.86, H 2.56, N 9.94, Cl 13.05%.

Bei Versuchen, diese Verbindung mit Chromat oder Perhydrol zu oxydieren, konnte stets nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

1'-Amino-4'-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-aminobenzol.

1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid, mit 2 Mol *p*-Phenyldiamin in ätherischer Lösung in der Wärme kondensiert, gab nach dem Neutralisieren der eingedampften, mit Salzsäure behandelten Lösung und Umkristallisieren des abgeschiedenen Produktes aus Alkohol dunkelbraun gefärbte, metallisch glänzende Blättchen von konstantem F.P. 161°. Die Substanz ließ sich diazotieren und mit β -Naphthol zu einem dunkelvioletten Eisfarbstoff kuppeln.

5.312 mg Substanz: 8.590 mg CO_2 , 1.671 mg H_2O

4.361 mg „ 1.950 mg AgCl

0.1041 g „ 11.2 cm^3 N (19°, 756 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3\text{SCl}$. Ber.: C 43.95, H 3.08, N 12.83, Cl 10.82%.

Gef.: C 44.10, H 3.52, N 12.51, Cl 11.06%.

Oxydationsversuche verliefen infolge der Anwesenheit der freien Aminogruppe positiv.

(4-Chlor-2-nitrobenzolsulfonyl) — (4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfonyl)-1'', 4''-diaminobenzol.

2 Mol Mono-(chlornitrobenzolsulfonyl)-*p*-diaminobenzol, in Essigester mit 1 Mol Chlornitrophenylschwefelchlorid kondensiert, gaben ein nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 164—166° unter Zersetzung schmelzendes Produkt.

5.510 mg Substanz: 8.505 mg CO_2 , 1.349 mg H_2O

0.1001 g „ 9.40 cm^3 N (17°, 751 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_2$. Ber.: C 41.92, H 2.35, N 10.88%.

Gef.: C 42.10, H 2.74, N 10.92%.

Oxydationsversuche führten nicht wie bei dem durch zwei Sulfonylreste substituierten *p*-Phenyldiamin¹³ zu einem positiven Resultat.

Sym. Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-1', 2'-diaminobenzol.

2 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid, in Benzinlösung mit

¹³ E. Gebauer-Fülneegg und E. Riesz, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 35, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 35.

2 Mol *o*-Phenylendiamin kondensiert, lieferten nach dem Eindampfen und Versetzen mit Salzsäure ein nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 92—94° unter Zersetzung schmelzendes Produkt. Aus dem Filtrat konnten durch Neutralisieren mit Lauge geringe Mengen des im folgenden beschriebenen Mono-(chlornitrobenzolsulfonyl)-*o*-diaminobenzols ausgefällt werden.

5.845 mg Substanz: 8.445 mg CO₂, 1.325 mg H₂O

0.1238 g " 0.0662 g AgCl, 0.1036 g BaSO₄.

C₁₈H₁₂O₈N₄S₂Cl₂. Ber.: C 39.47, H 2.21, Cl 12.96, S 11.73%.

Gef.: C 39.40, H 2.54, Cl 13.23, S 11.49%.

Oxydationsversuche verliefen negativ.

1'-Amino-2'-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-aminobenzol.

Eine Benzinlösung von 1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid und 2 Mol *o*-Phenylendiamin wurde nach zweistündigem Erwärmen zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt, wobei er gänzlich in Lösung ging. Nun wurde mit verdünnter Lauge genau neutralisiert, worauf sich ein in überschüssiger Lauge leicht löslicher brauner Niederschlag abschied. Im Filtrat konnte 2,3-Diaminophenazin nachgewiesen werden¹⁴. Das abgeschiedene Produkt wurde nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in Form gelbgrüner Nadeln vom F.P. 143°, beim Umkristallisieren aus Eisessig und Wasser in Form rot gefärbter Metalledrösen vom selben Schmelzpunkt erhalten (Mischschmelzpunkt gab keine Depression). Die Analysen, sowohl der gelbgrünen Nadeln als auch der rot gefärbten Kristalledrösen, ergaben übereinstimmende Resultate. Diazotierungsversuche bzw. Kondensationsversuche mit Chlornitrophenylschwefelchlorid verliefen negativ. Es dürfte daher für das Produkt möglicherweise eine Formel zu Recht bestehen, in der keine freie Aminogruppe mehr vorhanden ist. Die Analysenwerte stimmten bis auf den Schwefelwert auf ein Mono-(chlornitrobenzolsulfonyl)-*o*-diaminobenzol, der Schwefelwert allerdings eher auf ein um ein H₂O ärmeres Kondensationsprodukt.

5.320 mg Substanz: 8.535 mg CO₂, 1.635 mg H₂O

3.664 mg " 0.407 cm³ N (24°, 740 mm)

0.1311 g " 0.0573 g AgCl, 0.0986 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₄N₃SCl. Ber.: C 43.95, H 3.08, N 12.83, Cl 10.82, S 9.97%.

Gef.: C 43.75, H 3.44, N 12.43, Cl 10.81, S 10.33%.

C₁₂H₈O₃N₃SCl. Ber.: S 10.36%.

Gef.: S 10.33%.

Diesbezüglich sollen noch weitere Versuche Aufklärung bringen. Oxydationsversuche verliefen alle, wie zu erwarten war, positiv.

¹⁴ Vgl. E. Gebauer-Fülneegg und E. Riesz, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 37, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 37.

1'-(Dimethylamino)-4'(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-aminobenzol.

2 Mol asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin lieferten bei der Kondensation mit 1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid in ätherischer Lösung ein nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 125° schmelzendes Produkt.

4·817 mg Substanz: 8·340 mg CO₂, 1·894 mg H₂O

0·1139 mg „ 11·8 cm³ N (19°, 749 mm).

C₁₄H₁₄O₄N₃SCl. Ber.: C 47·24, H 3·96, N 11·82%.

Gef.: C 47·22, H 4·40, N 11·94%.

Oxydationsversuche verliefen negativ.

II. Herstellung von im Basenrest *m*-substituierten Schwefelaryliden und Oxydationsversuche mit denselben.

4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-3'-oxyanilid.

Kondensation von 1 Mol Chlornitrophenylschwefelchlorid und 2 Mol *m*-Aminophenol in ätherischer Lösung gab rötliche, nach Umkristallisieren aus Chloroform bzw. Alkohol bei 158° schmelzende Kristalle.

0·1327 g Substanz: 0·2359 g CO₂, 0·0384 g H₂O

0·1172 g „ 0·0575 g AgCl, 0·0942 g BaSO₄

0·1483 g „ 12·4 cm³ N (17°, 750 mm).

C₁₂H₉O₃N₂ClS. Ber.: C 48·55, H 3·06, Cl 11·96, S 10·81, N 9·45%.

Gef.: C 48·48, H 3·24, Cl 12·14, S 11·04, N 9·71%.

1'-(Dimethylamino)-3'-(4-chlor-2-nitrophenylschwefel)-aminobenzol.

Kondensation von 1 Mol Chlornitrophenylschwefelchlorid und 2 Mol asym. Dimethyl-*m*-phenylendiamin¹⁵ in ätherischer Lösung ergab ein nach dem Digerieren mit Methylalkohol und Umkristallisieren aus verdünntem Äthylalkohol bei 148° schmelzende rötliche Substanz.

0·1371 g Substanz: 0·2595 g CO₂, 0·0523 g H₂O

0·0987 g „ 0·0430 g AgCl, 0·0729 g BaSO₄

0·1865 g „ 21·4 cm³ N (19°, 745 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₃ClS. Ber.: C 51·91, H 4·36, Cl 10·96, S 9·91, N 12·99%.

Gef.: C 51·62, H 4·27, Cl 10·78, S 10·15, N 13·15%.

Beide beschriebene Schwefelanilide wurden in essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Bichromat zu oxydieren versucht. Bei zu gelinder Behandlung wurde jedoch in beiden Fällen Ausgangsmaterial zurückgewonnen, während bei energischeren Reaktionsbedingungen offenbar weitgehende Zersetzung eintrat, ohne daß ein wasserunlösliches Oxydationsprodukt hätte gefaßt werden können.

¹⁵ Zur Herstellung dieser Verbindung wurde die Methode von Groll, Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 198, etwas modifiziert; die Reduktion des *m*-Nitrodimethylanilins wurde mit Zinn und Salzsäure vorgenommen.

Beiträge zur Kenntnis der Paraazobenzolsulfosäure und der Paramononitroparaazobenzolsulfosäure

Von

Franz Perktold

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Von den Arbeiten, welche über die Paraazobenzolsulfosäure handeln, sind zunächst die von P. G r i e ß¹ zu erwähnen, in denen die Herstellung der Säure und einiger ihrer Salze, ihre Analysen und Eigenschaften mitgeteilt werden. Weiters beschäftigte sich mit dieser Säure und ihren Abkömmlingen ausführlich J. V. J a n o v s k y². So machte er Angaben über Brom- und Nitroderivate und wies auf ihre mögliche Anwendung zum Nachweis des Natriums hin.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun die Angaben J a n o v s k y s überprüft und ergänzt und dabei eine Reihe neuer Verbindungen mit Rücksichtnahme auf ihre Löslichkeitsverhältnisse untersucht. Nicht ohne Interesse dürfte die Feststellung sein, daß bei der Einwirkung von Brom auf die Paramononitroparaazobenzolsulfosäure unter Abspaltung der Sulfo-Gruppe und Sprengung der Azobindung sich ein 2,6-Dibrom-4-nitranilin bildet.

1. Über Paraazobenzolsulfosäure.

Die Darstellung der Säure geschah in ähnlicher Weise, wie es G r i e ß und J a n o v s k y angeben. In einem bestimmten Falle wurden in 120 g Vitriolöl (8–10% SO₃) 20 g reinstes Azobenzol nach und nach eingetragen und dann durch 90' auf 130–135° erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde unter sorgfältiger Kühlung in die fünffache Menge Wasser gegeben, worauf sich nach längerem Stehen die Säure in einer Menge von 90–100% der Theorie abscheidet. Verlängerung der Reaktionsdauer hat keinen Einfluß auf die Ausbeute, Erhöhung der Temperatur auf 140–150° vermindert dieselbe wesentlich. Eine Kristallwasser- und Schwefelbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.3353 g lufttrockene Substanz verlieren im Vakuum über Schwefelsäure und weiterem Trocknen bei 85° 0.0582 g H₂O
0.1947 g wasserfreie Substanz gaben 0.1720 g BaSO₄.

¹ Liebigs Ann. 131, 1864, S. 89; 154, 1870, S. 208. ² Monatsh. Chem. 2, 1831, S. 221; 3, 1832, S. 237, 504; 4, 1833, S. 276; 5, 1834, S. 155; 7, 1836, S. 37, 124; 8, 1837, S. 50, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 90, 1831, S. 21; 91, 1832, S. 237; 92, 1833, S. 276; 93, 1834, S. 155; 95, 1836, S. 623; 96, 1837.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_3N_2S + 3H_2O$: $3H_2O$ 17·10 %.

Gef.: 17·36 %.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_3N_2S$: S 12·23 %.

Gef.: 12·13 %.

Was den Schmelzpunkt der Paraazobenzolsulfosäure betrifft, wurde im Gegensatz zu Janovsky gefunden, daß die wasserfreie Säure keinen bestimmten Schmelz- oder Zersetzungspunkt aufweist, meist tritt bei 140° Verkohlung ein, während die kristallwasserhaltige Säure je nach der Dauer und Art des Erhitzens zwischen 125 und 138° schmilzt. Charakteristisch ist ihre Fällbarkeit in wässriger Lösung durch Mineralsäuren und die Tatsache, daß kristallwasserhaltige Säure ein Trocknen bei 105° nicht verträgt; es ist dies erst dann der Fall, wenn der größte Teil des Wassers vorher im Vakuum über Schwefelsäure entfernt wurde. Ferner zeigt sich die Eigentümlichkeit, daß die zunächst klaren, wässrigen Lösungen nach längerem Stehen eine feine Trübung aufweisen. Aus heißem Chloroform kristallisiert die Säure in Blättchen, aus Eisessig in Nadeln.

Von den Salzen der Paraazobenzolsulfosäure wurden außer den bereits bekannten das Natriumsalz, das Magnesiumsalz, das Harnstoffsalz und einige Arylaminsalze, welche sich sämtlich durch ihre Schwerlöslichkeit und durch ihre Kristallisationsfähigkeit auszeichnen, dargestellt.

Natriumsalz. Erhalten durch Fällung einer Kochsalzlösung mit der wässrigen Lösung der Sulfosäure. Stellt, durch das Mikroskop betrachtet, prismatische, stäbchenförmige, durch eigenen Glanz ausgezeichnete Kristalle dar, welche sich leicht vom Kaliumsalze unterscheiden lassen. Eine Kristallwasserbestimmung ergab 4 Moleküle.

0·1870 g lufttrockene Substanz verloren beim Liegen an der Luft 0·0374 g H_2O

0·1505 g wasserfreie Substanz gaben 0·0390 g Na_2SO_4 .

Ber. für $C_{12}H_9O_3N_2SNa + 4H_2O$: $4H_2O$ 20·23 %.

Gef.: 20·00 %.

Ber. für $C_{12}H_9O_3N_2SNa$: Na 8·10 %.

Gef.: 8·39 %.

Magnesiumsalz, gebildet durch Fällung einer Magnesiumsalzlösung mit der wässrigen Lösung der Azobenzolsulfosäure. Zeichnet sich wie das Kalziumsalz durch seine Schwerlöslichkeit, selbst in kochendem Wasser, aus. Aus demselben scheiden sich beim Erkalten kleine prismenförmige Kristalle aus.

Harnstoffsalz entsteht beim Zusammenbringen von gesättigter, wässriger Harnstofflösung mit Säurelösung und Umkristallisieren des Niederschlages aus heißem Wasser. Stellt glänzende, tafelförmige Kristalle dar. Eine Schwefelbestimmung des lufttrockenen Salzes gab:

0·2395 g Substanz gaben 0·1755 g $BaSO_4$ (Carius).

Ber. für $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4SO_3H \cdot H_2N \cdot CO \cdot NH_2$: S 9·95 %.

Gef.: 10·07 %.

In ähnlicher Weise wurden einige Arylaminsalze durch Zusammenbringen einer gesättigten, wässerigen Lösung der Chlorhydrate der Arylamine mit der Lösung von Azobenzolsulfosäure gewonnen. Durch Umkristallisieren aus siedend heißem Wasser erhält man sie teils in blättchenförmigen, teils in nadelförmigen Kristallen. Beim längeren Kochen ihrer wässerigen Lösungen tritt Zersetzung ein.

Anilinsalz. Blättchenförmige Kristalle. Enthalten $1\frac{1}{2}$ Mol Wasser.

0.2740 g lufttrockene Substanz, getrocknet bei 100° : 0.0190 g.

0.1881 g wasserfreie Substanz: 0.1290 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 7.06 %.

Gef.: 6.93 %.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$: S 9.02 %.

Gef.: 9.36 %.

o-Toluidinsalz. Nadelförmige Kristalle, wasserfrei.

0.1075 g Substanz: 0.0698 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$: S 8.69 %.

Gef.: 8.93 %.

p-Toluidinsalz. Nadelförmige Kristalle, wasserfrei.

0.1661 g Substanz: 0.1101 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$: S 8.69 %.

Gef.: 9.09 %.

α -Naphthylaminsalz. Nadelförmige Kristalle, wasserfrei.

0.1575 g Substanz: 0.0919 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$: S 7.91 %.

Gef.: 8.01 %.

β -Naphthylaminsalz. Nadelförmige Kristalle, wasserfrei.

0.1515 g Substanz: 0.0905 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$: S 7.91 %.

Gef.: 8.20 %.

2. Über Paramononitroparaazobenzolsulfosäure.

Diese Säure wurde nach den Angaben Janovskys hergestellt. Dabei zeigte sich, daß bei Verwendung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.41 die Reaktion schon bei 75° und nicht bei 115° eintrat. Der Vorteil der niedrigeren Temperatur ist, daß Harzbildung vermieden und die Ausbeute an Säure verbessert wird. Ein Übelstand ist, daß ihre wässerige Lösung leicht gelatiniert, welcher Umstand ein rasches Filtrieren verhindert. Gut ausgebildete Kristalle erhält man, wenn die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunstet. Die Analyse der lufttrockenen Säure lieferte Zahlen, welche der Formel $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

0.3160 g verloren bis 105° 0.0468 g H₂O.

0.1340 g getrocknete Substanz: 0.0979 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₅N₃S + 3 H₂O: 3 H₂O 14.96%.

Gef.: 14.81%.

Ber. für C₁₂H₉O₅N₃S: S 10.44%.

Gef.: 10.03%.

Die Untersuchung der Salze obiger Säure lieferte ähnliche Ergebnisse wie von Janovsky angegeben. Neu dargestellt wurden in derselben Weise wie die betreffenden Salze der Azobenzolsulfosäure das Harnstoffsalz und einige Arylaminsalze, welche sämtlich gelbrot gefärbt und deutlich kristallisiert sind. Analysiert wurden das Anilin- und β -Naphthylaminsalz.

Anilinsalz. Rechteckige Blättchen, kristallwasserfrei.

0.1253 g Substanz: 0.0750 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₅N₃S.NH₂C₆H₅: S 8.01%.

Gef.: 8.22%.

β -Naphthylaminsalz. Mikroskopisch kleine, zarte, viereckige Blättchen mit abgestumpften Ecken. Kristallwasserfrei.

0.1747 g Substanz: 0.0918 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₅N₃S.NH₂C₁₀H₇: S 7.12%.

Gef.: 7.22%.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Paramononitroparaazobenzolsulfosäure gegenüber Brom sich widerstandsfähiger erweist als die Paraazobenzolsulfosäure. Während diese beim Erhitzen mit Brom im Einschlußrohr auf 105° völlig verkohlt, zeigt jene, in ähnlicher Weise behandelt, keine Spur einer Einwirkung, erst bei längerem Erhitzen auf 130—150° verschwinden die Bromdämpfe, es wird Brom aufgenommen und gleichzeitig die Sulfogruppe abgespalten; es ergeben sich zwei gelbe Nadeln bildende, in Wasser unlösliche Körper, welche Br und N, aber keinen S enthalten.

Auf 5 g wasserfreie Säure, 20 cm³ Eisessig wurden 2.7 cm³ Brom verwendet; die Rohausbeute betrug 4 g. Die Trennung der gebildeten Körper erfolgt durch Abscheidung mittels Verdünnens mit Wasser, Auswaschen der entstehenden Fällung und Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol.

Die in geringen Mengen sich bildenden Nadeln schmelzen bei 110°, sie stimmen vielleicht mit dem von Janovsky angegebenen Monobromnitroazobenzol (F. = 112°) überein. Eine weitere Untersuchung konnte wegen Mangels an Material nicht erfolgen.

Der in größerer Menge entstehende Körper mit F. = 208° ergab bei der Analyse eine empirische Formel C₁₂H₈O₄N₄Br₄ unter der Analyse, daß die Azobindung erhalten ist. Molekulargewichtsbestimmungen führten aber zur Formel C₆H₄O₂N₂Br₂, so daß eine Spaltung des Azobenzols erfolgte, eine Erscheinung, die, soweit die Literatur zur Verfügung stand, noch nicht beobachtet wurde.

- I. 4.558 mg Substanz: 4.051 mg CO₂, 0.505 mg H₂O
 II. 5.679 mg " 5.093 mg CO₂, 0.597 mg H₂O
 III. 4.198 mg " 0.327 cm³ N (720 mm, 14°)
 IV. 7.474 mg " 0.637 cm³ N (714 mm 17°)
 V. 0.1668 g " 0.2160 g AgBr.

Ber. für C₆H₄O₂N₂Br₂: C 24.33, H 1.36, N 9.48, Br 54.05%.
 Gef.: C 24.24, 24.46; H 1.24, 1.17; N 8.74, 9.41; Br 55.10%.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast ergaben:

- I. 6.715 mg in 124.216 mg Kampfer = 7.1°, 7.3°.
 II. 0.0066 g in 0.0746 g Kampfer = 12.5°.
 Molgew. ber.: 295.6.
 Gef.: 304.5, 296.2, 283.1.

Von den Verbindungen C₆H₄O₂N₂Br₂ kommt hier am ehesten das 2,6-Dibrom-4-Nitro-1-Amidobenzol in Betracht, da dieses die Nitrogruppe in der Parastellung hat, einen ähnlichen Schmelzpunkt, 206—207°, aufweist, sowie in bezug auf Sublimierbarkeit, Farbe und Kristallform mit demselben übereinstimmt³.

3. Andeutungen über die Anwendung der beschriebenen Säuren in der Analyse.

Da beabsichtigt wird, die *p*-Azobenzolsulfosäure und die *p*-Nitro-*p*-Azobenzolsulfosäure auf ihre Verwendbarkeit in der analytischen Chemie zu prüfen, worauf auch Janovsky in seinen Arbeiten öfters hinweist, wurden Löslichkeitsbestimmungen der hier untersuchten Salze nach Viktor Mayer⁴ ausgeführt, deren Ergebnisse im folgenden kurz mitgeteilt werden.

100 cm³ Wasser lösen im Mittel aus 2—3 Bestimmungen bei den angegebenen Temperaturen:

Name des Salzes	Temperatur	g wasserfreie Substanz
<i>p</i> -Azobenzolsulfosäure, Natriumsalz.	15.5°	0.6080
" " Kalisalz	15.5°	1.0339
" " Anilinsalz	20.2°	0.1175
" " <i>o</i> -Toluidinsalz.	15.5°	0.0875
" " <i>p</i> - "	20°	0.0448
" " α-Naphthylaminsalz . . .	18°	0.0347
" " β- "	17°	0.0168
" " Harnstoffsalz	15°	1.2770
<i>p</i> -Nitro- <i>p</i> -Azobenzolsulfosäure, Natriumsalz . . .	19°	0.2240
" " " " Kaliumsalm	17.5°	0.1284
" " " " Anilinsalz	16.5°	0.0324
" " " " β-Naphthylaminsalz	16.5°	0.0250

³ Ber. D. ch. G. 15a, 1832, S. 474. ⁴ Ber. D. ch. G. 8, 1875, S. 993.

Vergleicht man die Löslichkeitszahlen für die Kalium- und Natriumsalze, so ergibt sich u. a., daß das azobenzolsulfosaure Kalium dem Kaliumchloroplatinat, von dem 100 Teile Wasser bei 10° 0.9 g, bei 20° 1.12 g lösen, in bezug auf Löslichkeit gleichkommt⁵, während für das nitroazobenzolsulfosaure Kalium gleiche Löslichkeitsverhältnisse gegenüber dem Kieselfluorkalium vorliegen⁶. Ähnliche Resultate erzielt man auch beim Vergleich der Löslichkeit der Natriumsalze der hier besprochenen Säuren mit dem Natriumpyroantimoniat. Ebenso ist die Empfindlichkeitsgrenze zum Nachweise des Kaliums und Natriums eine ziemlich gute — Natriumionen werden beispielsweise in 0.03 *n*-Lösungen, Kaliumionen in 0.05 *n*-Lösungen bei Anwesenheit der am häufigsten auftretenden Anionen von einer 10%igen Lösung von Azobenzolsulfosäure noch gefällt. Empfindlicher als diese Säure ist nach Vorversuchen die Nitroazobenzolsulfosäure. Zu dieser Empfindlichkeit kommt noch die Eigenschaft, daß sich die Salze des Kaliums und Natriums bei Einhaltung bestimmter Bedingungen durch ihr Aussehen mit dem Mikroskop voneinander unterscheiden lassen. Ausgeschlossen ist die Gegenwart freier Mineralsäuren, da dieselben sowohl die Azobenzolsulfosäure als ihr Nitroprodukt ausfällen. Selbstverständlich müssen auch alle anderen Kationen vorher entfernt werden, da auch sie schwer lösliche Salze mit den hier in Frage kommenden Säuren bilden.

Auf Grund der Versuche kann jedenfalls behauptet werden, daß die Azobenzolsulfosäure fast ebenso empfindlich, die Nitroazobenzolsulfosäure viel empfindlicher gegen Natriumionen ist als die von J a n o v s k y empfohlene *p*-Brom-azobenzolsulfosäure, welche nach seinen Angaben erst nach längerem Stehen Lösungen fällt, die im Liter 1 g Kochsalz enthalten.

Versuche, von der Paraazobenzolsulfosäure ausgehend, zu einer einfach bromierten Säure zu gelangen, wie es J a n o v s k y angibt, führten bis jetzt trotz zahlreicher Änderungen zu keinem brauchbaren Ergebnis. Auch bei der Bromierung der Nitroazobenzolsulfosäure wurde kein günstiges Resultat erzielt.

Zum Schlusse sei Herrn Prof. Z e h e n t e r für seine Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit und den Herren Dr. Hernler und Dr. Machek für die Ausführung der Mikrobestimmungen bestens gedankt.

⁵ Treadwell, Analyt. Chemie 1. Bd., 1911. S. 49 (7. Aufl.). ⁶ Z. anal. Chem. 14, 1875, S. 340.

Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen

(III. Mitteilung)

Die Komplexe der Salze $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ und $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Walther Stockmair

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

1. Die Salze $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden erstmalig von K. A. Hofmann¹ dargestellt und neben einer Reihe ähnlich gebauter Verbindungen als Abkömmlinge des Nitroprussidnatriums mit der Koordinationszahl Sechs beschrieben.

Eigene konduktometrische Untersuchungen der Lösungen dieser Salzreihe² stellten den Einfluß der Zyansubstitution durch einen anderen Liganden auf die Beweglichkeit und den scheinbaren Durchmesser des komplexen Anions fest. Da sie überdies einen Einblick in die Konstitution der untersuchten Salze gewähren, bilden sie einen Beleg für die Anwendbarkeit der diesen Bestimmungen zugrunde gelegten von K. A. Hofmann für die Salze aufgestellten Koordinationsformeln. Die erzielte Übereinstimmung in den aus dem Äquivalentleitvermögen verschieden konzentrierter Lösungen abgeleiteten λ_∞ -Werten bestätigt für nahezu alle untersuchten Salze die Richtigkeit ihrer Formulierung.

Die angewendete Methode der λ_∞ -Ermittlung führte jedoch bei den Untersuchungen der $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ -Lösungen unter der Annahme einer der Formel entsprechenden Dissoziation des Komplexsalzes in drei Ionen ($= 2\text{Na}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^-$) zu keinem brauchbaren Ergebnis. Die λ_∞ -Werte liegen in diesem Falle ungewöhnlich hoch und zeigen mit fortschreitender Verdünnung einen weiteren Anstieg. Es lag die Vermutung nahe, daß dieser Komplex aus dem Aquoliganden Wasserstoffion abspaltet und sich im Sinne der Werner-Pfeiffer'schen Theorie als Säure verhält.

A. Werner und P. Pfeiffer³ haben für viele Komplexsalze, die Aquogruppen im Koordinationsraum enthalten, die saure Reaktion ihrer wässrigen Lösung festgestellt oder auch

¹ K. A. Hofmann, Z. anorg. Chem. 11, S. 278; 12, S. 146, und Liebigs Ann. 312, S. 1–32. ² F. Hölzl, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 79, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 349. ³ R. Weinland, Komplexverbindungen, II. Aufl., 1924, S. 514 ff.

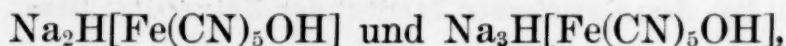
chemisch ihre Säurefunktion nachgewiesen. Ihre Untersuchungen erstrecken sich auf die aquo-pentazyaneisensauren Salze oder ähnliche Derivate nicht.

Das Verhalten dieser Salze ist Gegenstand der vorliegenden kurzen Mitteilung.

2. Zunächst wurden Titrationsversuche angestellt.

Die wässerigen Lösungen der Salze $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ und $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ zeigen gegen den wenig empfindlichen Lackmusfarbstoff keine deutliche Reaktion. Bei der Titration kommt als Farbstoffindikator vor allem Phenolphthalein in Betracht, da voraussichtlich Stoffe mit wenig ausgesprochenem Säurecharakter vorliegen.

Im Sinne der Werner-Pfeifferschen Säure- und Basentheorie sind die beiden Komplexe als



also als sekundäres bzw. tertiäres Natriumsalz einer drei- bzw. vierbasischen Säure aufzufassen. Die meist sehr geringe Dissoziation solcher Säuren in der letzten Stufe läßt auch in diesem Fall auf nur schwachsaure Eigenschaften der Salze schließen.

Bei der Titration gegen Phenolphthalein als Indikator verbrauchten

a) $60.4 \text{ mg } \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 2.05 cm^3 0.1 n-NaOH

b) $58.3 \text{ mg } \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 2.03 cm^3 0.1 n-NaOH

oder 1 Mol des Salzes verbrauchte 0.976 bzw. 1.022 Mole Natronlauge.

Das Salz verhält sich somit gegen Lauge streng wie eine einbasische schwache Säure. (Die Abweichung der beiden Titrationswerte wird zum Teil durch die dunkle Eigenfarbe der Lösung verursacht, welche die Anwendung von Farbstoffindikatoren erschwert.) Der wässerigen Lösung des entsprechenden Neutralsalzes kommt in der vorliegenden Verdünnung ein p_{H} -Wert um 9.7 zu.

Bei der Titration des gelben Salzes $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ gegen Phenolphthalein fordern bis zum Auftreten des ersten Rosatones

$63.8 \text{ mg } \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.79 cm^3 0.1 n-NaOH

oder ein Mol des Salzes 0.392 Äquivalente Natronlauge. Um das Ende des Farbumschlages (rot) zu erreichen, sind für

$59.9 \text{ mg } \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 1.59 cm^3 0.1 n-NaOH

oder für ein Mol des Salzes 0.772 Äquivalente Natronlauge erforderlich.

Die sauren Eigenschaften des gelben Salzes sind mithin noch schwächer als jene des analogen Eisen(3)derivates ausgeprägt. Es bewährt sich als sehr schwache einbasische Säure, dessen Neutralsalz in wässriger Lösung stark alkalisch ($p_{\text{H}} > 10.5$) reagiert.

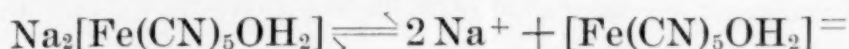
Die beiden Salze

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$,
verhalten sich gegen Lauge als

$\text{Na}_2\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

3. Auch die Leitfähigkeitsmessungen sprechen für das Vorliegen saurer Salze.

Wird die konduktometrische Untersuchung unter Zugrundelegung der Dissoziationsgleichung



(Spaltung des Salzes in zwei einwertige Kationen und in ein zweiwertiges Anion) ausgeführt, so gelingt es nicht, mit Hilfe der Formel

$$\lambda_\infty = \lambda_v \left(1 + \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot 0.692}{\sqrt{v}} \right),$$

die nach P. Walden⁴ eine rasche Ermittlung der Grenzleitfähigkeit λ_∞ erlaubt, zuverlässige konstante Werte für diese Größe aus den verschiedenen λ_v zu errechnen. (In der Formel, die in dieser Abhandlung zur Bestimmung von λ_∞ stets zur Anwendung kommt, bedeuten n_1 und n_2 die Wertigkeit von Kation und Anion des Salzes.)

Die Unzulänglichkeit der oben angeschriebenen Dissoziationsgleichung geht aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

$\text{Na}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$.

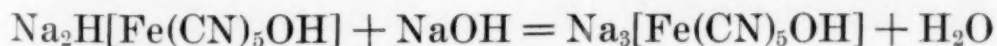
Natrium-aquo-pentazyano-ferriat.

Einwaage $\frac{1}{2} \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. $t = 5^\circ \text{C}$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024	2048	
$\lambda_v =$	45.5	50.3	53.1	59.3	68.3	75.3	86.0	rez. Ohm.
$\lambda_\infty =$	56.7	57.6	59.5	64.4	72.4	76.4	88.0	"

Die λ_∞ -Werte, die sich aus den einzelnen λ_v -Werten ergeben, weichen voneinander ab und zeigen in Übereinstimmung mit früheren eigenen Messungen⁵ mit zunehmender Verdünnung einen fortschreitenden Anstieg. Mithin ist die Annahme der Dissoziation des Salzes in drei Ionen, die der λ_∞ -Berechnung zugrunde liegt, als unberechtigt zu bezeichnen.

Der Anstieg der λ_∞ -Werte mit steigender Verdünnung läßt, was die oben angeführte Titration bestätigt, auf eine Abspaltung von leichtbeweglichem Wasserstoffion schließen. Daher wurden die wässrigen Lösungen des Salzes $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2] = \text{Na}_2\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$ entsprechend der Gleichung



mit Natronlauge versetzt und hierauf konduktometrisch untersucht. Bei der λ_∞ -Ermittlung wurde $n_1 = 1$ und $n_2 = 3$ gesetzt. Die Resultate bringt die

⁴ P. Walden, Leitvermögen der Lösungen, III. Teil, 1924, S. 37. ⁵ F. Hölzl, Monatsh. Chem. 53, 1930, S. 89, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 359.

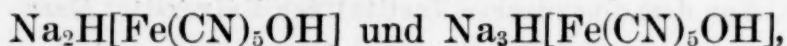
chemisch ihre Säurefunktion nachgewiesen. Ihre Untersuchungen erstrecken sich auf die aquo-pentazyaneisensauren Salze oder ähnliche Derivate nicht.

Das Verhalten dieser Salze ist Gegenstand der vorliegenden kurzen Mitteilung.

2. Zunächst wurden Titrationsversuche angestellt.

Die wässerigen Lösungen der Salze $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ und $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ zeigen gegen den wenig empfindlichen Lackmusfarbstoff keine deutliche Reaktion. Bei der Titration kommt als Farbstoffindikator vor allem Phenolphthalein in Betracht, da voraussichtlich Stoffe mit wenig ausgesprochenem Säurecharakter vorliegen.

Im Sinne der Werner-Pfeifferschen Säure- und Basentheorie sind die beiden Komplexe als



also als sekundäres bzw. tertiäres Natriumsalz einer drei- bzw. vierbasischen Säure aufzufassen. Die meist sehr geringe Dissoziation solcher Säuren in der letzten Stufe läßt auch in diesem Fall auf nur schwachsaure Eigenschaften der Salze schließen.

Bei der Titration gegen Phenolphthalein als Indikator verbrauchten

a) $60.4 \text{ mg } \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 2.05 cm^3 0.1 n-NaOH

b) $58.3 \text{ mg } \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 2.03 cm^3 0.1 n-NaOH

oder 1 Mol des Salzes verbrauchte 0.976 bzw. 1.022 Mole Natronlauge.

Das Salz verhält sich somit gegen Lauge streng wie eine einbasische schwache Säure. (Die Abweichung der beiden Titrationswerte wird zum Teil durch die dunkle Eigenfarbe der Lösung verursacht, welche die Anwendung von Farbstoffindikatoren erschwert.) Der wässerigen Lösung des entsprechenden Neutralsalzes kommt in der vorliegenden Verdünnung ein p_{H} -Wert um 9.7 zu.

Bei der Titration des gelben Salzes $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ gegen Phenolphthalein fordern bis zum Auftreten des ersten Rosatones

$63.8 \text{ mg } \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.79 cm^3 0.1 n-NaOH

oder ein Mol des Salzes 0.392 Äquivalente Natronlauge. Um das Ende des Farbumschlages (rot) zu erreichen, sind für

$59.9 \text{ mg } \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 1.59 cm^3 0.1 n-NaOH

oder für ein Mol des Salzes 0.772 Äquivalente Natronlauge erforderlich.

Die sauren Eigenschaften des gelben Salzes sind mithin noch schwächer als jene des analogen Eisen(3)derivates ausgeprägt. Es bewährt sich als sehr schwache einbasische Säure, dessen Neutralsalz in wässriger Lösung stark alkalisch ($p_{\text{H}} > 10.5$) reagiert.

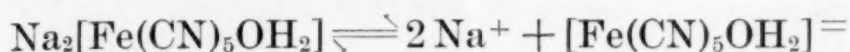
Die beiden Salze

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$,
verhalten sich gegen Lauge als

$\text{Na}_2\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

3. Auch die Leitfähigkeitsmessungen sprechen für das Vorliegen saurer Salze.

Wird die konduktometrische Untersuchung unter Zugrundelegung der Dissoziationsgleichung



(Spaltung des Salzes in zwei einwertige Kationen und in ein zweiwertiges Anion) ausgeführt, so gelingt es nicht, mit Hilfe der Formel

$$\lambda_\infty = \lambda_v \left(1 + \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot 0.692}{\sqrt{v}} \right),$$

die nach P. Walden⁴ eine rasche Ermittlung der Grenzleitfähigkeit λ_∞ erlaubt, zuverlässige konstante Werte für diese Größe aus den verschiedenen λ_v zu errechnen. (In der Formel, die in dieser Abhandlung zur Bestimmung von λ_∞ stets zur Anwendung kommt, bedeuten n_1 und n_2 die Wertigkeit von Kation und Anion des Salzes.)

Die Unzulänglichkeit der oben angeschriebenen Dissoziationsgleichung geht aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

$\text{Na}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$.

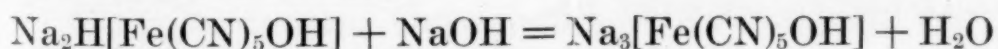
Natrium-aquo-pentazyano-ferriat.

Einwaage $\frac{1}{2} \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. $t = 5^\circ \text{C}$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024	2048	
$\lambda_v =$	45.5	50.3	53.1	59.3	68.3	75.3	86.0	rez. Ohm.
$\lambda_\infty =$	56.7	57.6	59.5	64.4	72.4	76.4	88.0	„

Die λ_∞ -Werte, die sich aus den einzelnen λ_v -Werten ergeben, weichen voneinander ab und zeigen in Übereinstimmung mit früheren eigenen Messungen⁵ mit zunehmender Verdünnung einen fortschreitenden Anstieg. Mithin ist die Annahme der Dissoziation des Salzes in drei Ionen, die der λ_∞ -Berechnung zugrunde liegt, als unberechtigt zu bezeichnen.

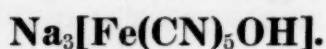
Der Anstieg der λ_∞ -Werte mit steigender Verdünnung läßt, was die oben angeführte Titration bestätigt, auf eine Abspaltung von leichtbeweglichem Wasserstoffion schließen. Daher wurden die wässrigen Lösungen des Salzes $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2] = \text{Na}_2\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$ entsprechend der Gleichung



mit Natronlauge versetzt und hierauf konduktometrisch untersucht. Bei der λ_∞ -Ermittlung wurde $n_1 = 1$ und $n_2 = 3$ gesetzt. Die Resultate bringt die

⁴ P. Walden, Leitvermögen der Lösungen, III. Teil, 1924, S. 37. ⁵ F. Hölzl, Monatsh. Chem. 53, 1930, S. 89, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 359.

Tabelle 2.



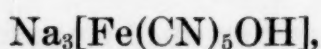
Natrium-hydroxo-pentazyano-ferriat.

Einwaage: $\frac{1}{3} \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3}\text{NaOH}$. $t = 5^\circ \text{C}$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	78·6	85·2	90·6	95·4	99·4	103
$\lambda_\infty =$	107·4	107·3	107·2	107·7	108·5	(110·2)

Im Mittel $\lambda_\infty = 107·6$ rez. Ohm.

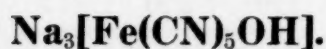
Die gute Übereinstimmung der bei den verschiedenen Verdünnungen ermittelten λ_∞ -Werte belegt die Richtigkeit der Voraussetzungen. Es besteht somit in alkalischer Lösung das tertiäre Salz Natrium-hydroxo-pentazyano-ferriat



das sich auf Laugezusatz aus dem Sekundärsalz $\text{Na}_2\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$ bildet.

Aus der nächsten Tabelle geht hervor, daß die gleichen Verhältnisse auch bei 25°C vorliegen.

Tabelle 3.



Natrium-hydro-pentazyano-ferriat.

Einwaage: $\frac{1}{3} \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3} \text{NaOH}$. $t = 25^\circ \text{C}$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	138	150	159	166	146	152
$\lambda_\infty =$	188	189	187	188	(160)	(158)

Im Mittel $\lambda_\infty = 188$.. rez. Ohm.

Die Konstanz von λ_∞ von $v=32$ bis 256 spricht für das Vorliegen von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$ bei 25° . Bei $v \geq 512$ tritt eine Umwandlung (erhöhte Hydratation ? usw.) ein, die mit einem Abfall der Leitfähigkeit begleitet ist.

Auffallend ist in beiden Fällen (5° und 25°) die hohe Grenzleitfähigkeit, da sich hieraus für das komplexe Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]^{=}$ Beweglichkeiten (l_{An}^{50} und l_{An}^{250}) berechnen, die in beiden Fällen die Beweglichkeit des vollständig symmetrisch gebauten Hexazyanoferriations übertreffen:

$$l_{An}^{20} = 107 \cdot 6 - 30 \cdot 5^6 = 77 \cdot 1 \text{ rez. Ohm. gegen } l_{FeCy_6}^{50} = 61 \cdot \text{rez. Ohm.}$$

$$l_{An}^{250} = 188 - 50 \cdot 7^7 = 131 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad l_{FeCy_6}^{250} = 98 \cdot \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

Möglicherweise werden diese hohen Werte durch eine teilweise Hydrolyse, die leichtbewegliches Hydroxylion liefert, mitverursacht.

4. Die Leitfähigkeitsmessungen der Lösungen des komplexen Salzes $Na_3[Fe(CN)_5OH_2]$ führen zu ähnlichen Ergebnissen, die für reinwässrige Systeme aus der Tabelle 4 zu ersehen sind.

Tabelle 4.

 $Na_3[Fe(CN)_5OH_2]$.

Natrium-aquo-pentazyano-ferroat.

Einwaage: $\frac{1}{3} Na_3[Fe(CN)_5OH_2] \cdot H_2O$. $t = 5^\circ C$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	45·6	52·4	59·9	69·7	75·6	81·6
$\lambda_\infty =$	62·3	66·0	70·9	78·7	82·5	86·9

Die λ_∞ -Werte zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf wie im System $Na_2[Fe(CN)_5OH_2]$ und H_2O . (Tabelle 1.) Ihre Berechnung erfolgte aus λ_v unter Einsatz von $n_1 = 1$ und $n_2 = 3$. Die Messungen zeigen aber, daß andere Dissoziationsverhältnisse vorliegen.

Es wurde deshalb die nächste Versuchsreihe mit dem System $Na_3[Fe(CN)_5OH_2]$ und $NaOH$ in wässriger Lösung ausgeführt und bei der folgenden Berechnung vorausgesetzt, daß sich hierbei $Na_4[Fe(CN)_5OH]$ bildet. Dann wird $n_1 = 1$ und $n_2 = 4$.

Tabelle 5.

 $Na_4[Fe(CN)_5OH]$.

Natrium-hydroxo-pentazyano-ferroat.

Einwaage: $\frac{1}{4} Na_3[Fe(CN)_5OH_2] \cdot H_2O + \frac{1}{4} NaOH$. $t = 5^\circ C$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	68·5	72·3	74·9	77·2	80·1	82·9
$\lambda_\infty =$	(99·2)	96·0	93·4	91·2	89·7	89·7

Die λ_∞ -Werte ändern sich hier weniger als die der Tabelle 4. Aus ihrem Verlauf aber geht hervor, daß das System mit fortschreitender Verdünnung Umwandlungen erleidet, die mit einem Rückgang der Leitfähigkeit verbunden sind.

Dasselbe Bild zeigen die Messungen der laugehaltigen Salzlösungen bei $25^\circ C$:

⁶ F. Hölzl, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 86, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 139, 1930, S. 356. ⁷ P. Walden, Z. anorg. Chem. 23, S. 375.

Tabelle 6.

Na₄[Fe(CN)₅OH].

Natrium-hydroxo-pentazyano-ferroat.

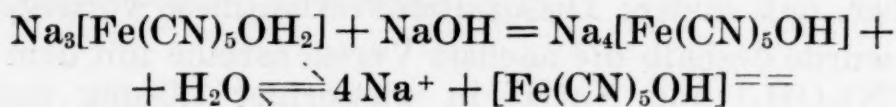
Einwaage: $\frac{1}{4}$ Na₃[Fe(CN)₅OH₂].H₂O + $\frac{1}{4}$ NaOH. $t = 25^\circ \text{C}$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	97	101	106	108	111	113
$\lambda_\infty =$	(140)	133	133	127	125	125

Die λ_∞ -Werte zeigen auch hier — besonders bei Zunahme der Verdünnung — Neigung zur Konstanz, ohne sie zu erreichen.

Die nächsten Messungen wurden bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge ausgeführt. Dieser Überschuß betrug stets die Hälfte der in Äquivalenten ausgedrückten Konzentration des komplexen Salzes.

Von den so gefundenen κ_Σ -Werten wurde der dem Laugeüberschuß entsprechende Anteil der spezifischen Leitfähigkeit κ_{NaOH} abgezogen und aus $\kappa = \kappa_\Sigma - \kappa_{\text{NaOH}}$ die Äquivalentleitfähigkeit bestimmt. Bei der folgenden Berechnung von λ_∞ wurde für $n_1 = 1$ und für $n_2 = 4$ gesetzt. Somit liegt dieser Bestimmung gleichfalls die Voraussetzung der Dissoziation des Salzes nach dem Schema



zugrunde.

Tabelle 7.

Na₄[Fe(CN)₅OH].

Natrium-hydroxo-pentazyano-ferroat.

Einwaage: $\frac{1}{3}$ Na₃[Fe(CN)₅OH₂].H₂O + 1 NaOH. $t = 5^\circ \text{C}$.

v_1^8	24	48	96	192	384	768
v_2^8	48	96	192	384	768	1536
κ_Σ	5.40	2.78	1.45	0.74	0.382	0.200
κ_{NaOH}	3.24	1.66	0.85	0.43	0.220	0.116
κ	2.16	1.12	0.60	0.31	0.162	0.084
λ_v		53.7	57.5	60.8	62.2	64.5
λ_∞		75.3	73.7	72.9	71.2	71.0

Die λ_∞ -Werte zeigen eine deutliche Neigung zur Konstanz, sinken aber immerhin mit zunehmendem v etwas ab.

⁸ v_1 = Verdünnung des Komplexsalzes $\frac{1}{4}$ Na₄[Fe(CN)₅OH] und v_2 = Verdünnung des NaOH-Überschusses.

Der Durchschnittswert von λ_{∞} liegt jedoch hier bei etwa 73 gegen ungefähr 90 der Tabelle 5. Die geringere Leitfähigkeit kann durch Rückdrängung der Hydrolyse des quartärnären Salzes $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$ verursacht werden.

Den in allen NaOH-haltigen Lösungen von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ beobachteten Rückgang von λ_{∞} mit steigendem v muß jedoch eine andere Ursache (Assoziation, steigende Hydratation, Umwandlung usw.) zugrunde liegen, falls ansonsten die Walden'sche Formel zur λ_{∞} -Berechnung auf Salze, die in fünf Ionen zerfallen, angewendet werden darf.

5. Die beiden Komplexsalze verhalten sich wie schwache einbasische Säuren und enthalten je ein Molekül Wasser, welches unter Wahrung der Koordinationszahl Sechs nicht in der Koordinationssphäre untergebracht werden kann. Bisher konnte ihm nur die Rolle von „Kristallwasser“ zugeschrieben werden.

Der saure Charakter der Salze erklärt die Bindung des nicht-koordinierten Wassers durch die Bildung von Hydroxoniumion $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$, das aus dem Wasserstoffion und dem zweiten Molekül Wasser der Salze entsteht.

Mithin liegen in den beiden Salzen keine Aquo-, sondern Hydroxokomplexe vor, die sich aus Natrium- und Hydroxoniumion und dem Anion der Hydroxo-pentazyaneisen(2)- bzw. -eisen(3)-säure aufbauen.

Die Komplexionen bestehen bereits in festem Zustand und in der wässrigen Lösung der Salze, da weder beim Lösen in Wasser noch auf Zusatz von geringen Laugemengen (Titration) eine sofort sichtbare Farbenänderung auftritt.

Mit der Bildung von Hydroxoniumion in festem Zustand stimmt auch das Verhalten der wasserhaltigen Salze beim Erwärmen überein, denn die Wasserabgabe erfolgt hierbei leichter beim gelben Eisen(2)derivat⁹, was dem schwächer ausgeprägten Säurecharakter dieses Salzes entspricht.

6. Es ist titrimetrisch erwiesen, daß beide Komplexe mit Fe(2) und Fe(3) in Lösung ohne Laugezusatz eine merkliche Solvolyse erleiden. Die große Beweglichkeit des hierbei auftretenden OH-Ions bedingt z.T. die hohen Leitfähigkeitswerte der Systeme. (Vgl. Tabelle 2!)

Aus diesem Grunde ist es nicht zulässig, die Äquivalentbeweglichkeit l_{An} der komplexen Anionen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^-$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^{--}$, bzw. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]^{--}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]^{=}$ aus den vorliegenden Messungen ohne weiteres nach

$$l_{An} = \lambda_{\infty} - l_{Kat}$$

unter Einsatz der bekannten Beweglichkeit des Kations l_{Kat} zu ermitteln.

Es unterbleibt daher vorläufig diese Auswertung und der Vergleich der scheinbaren Größe der Iondurchmesser mit der von anderen ähnlich gebauten Komplexen.

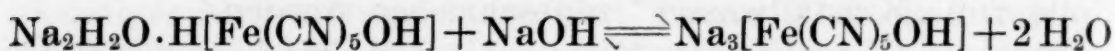
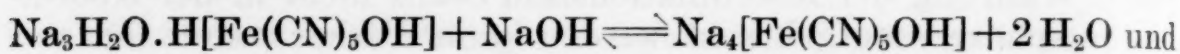
⁹ K. A. Hofmann, Liebigs Ann. 312, S. 14.

7. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sowohl die Titrations als auch die konduktometrischen Untersuchungen für den sauren Charakter der komplexen Salze $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\text{H}_2\text{O}$ sprechen.

Sie verhalten sich wie einbasische Säuren und enthalten ein nicht koordinativ gebundenes Molekül Wasser. Dieses bildet mit dem Wasserstoffion der sauren Salze Hydroxoniumion.

Somit werden die von K. A. Hofmann hergestellten oben besprochenen Komplexe am besten durch die Formeln

$\text{Na}_3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$ und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$ zum Ausdruck gebracht und der Neutralisationsvorgang durch die Gleichgewichte



dargestellt.

Die Werner-Pfeiffersche Theorie der Basen und Säuren erfährt durch das Verhalten dieser Körpergruppe eine Bestätigung.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die Förderung dieser Arbeit durch Überlassung von Arbeitsräumen und Erteilung wertvoller Ratschläge den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Über *o*-Chlor-benzal-di- β -naphtholIV. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden und Phenolen¹

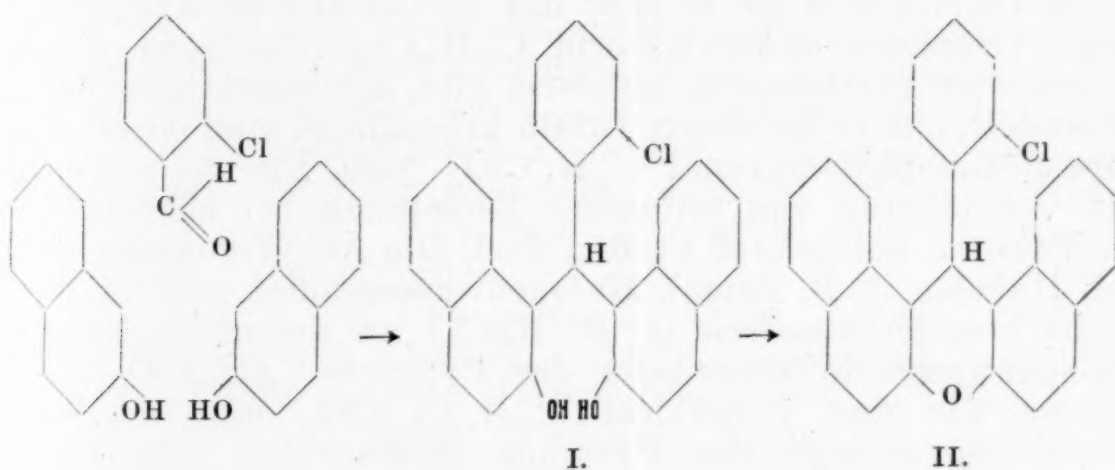
Von

Otto Dischendorfer

Aus dem Institute für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

Die Kondensation von *o*-Chlor-benzaldehyd und β -Naphthol verläuft in der für Benzaldehydderivate typischen Weise². Es entsteht bei Gegenwart von Salzsäure durch Austritt von einem Molekül Wasser aus einem Molekül Aldehyd und zwei Molekülen β -Naphthol 2-Chlor-benzal-di- β -naphthol (I):



Die Verbindung enthält je nach dem zur letzten Kristallisation verwendeten Lösungsmittel ein Molekül Azeton oder Essigsäure, das, da stärkere Erhitzung der Substanz unter allen Umständen vermieden werden muß, nur durch stundenlanges Trocknen im Vakuum bei höchstens 80° entfernt werden kann. Sie schmilzt so getrocknet bei 184—185°.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt sie ein Diacetat (Fp. 198—199°), beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid ein Dibenzoat (Fp. 241—242°). Mit wässriger Natronlauge liefert sie wie Benzal-di- β -naphthol³ und wie *o*- und *m*-Nitro-benzal-di- β -naphthol⁴ ein schwer lösliches,

¹ III. Mitteilung, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 16, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 492. ² A. Werner, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 3304; O. Dischendorfer, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 543, 49, 1928, S. 133, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 543, 137, 1928, S. 133. ³ Manasse, Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 2412. ⁴ O. Dischendorfer, l. c.

in seidig glänzenden Kristallen ausfallendes Mono-natriumsalz, das Wasser zurückhält. Beim Methylieren des 2-Chlor-benzal-di- β -naphthols mit Dimethylsulfat entsteht ein Monomethyläther vom Fp. 192—193°. Ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer, prachtvoll kristallisierender gelber Dehydrokörper vom Fp. 258° wird erhalten, wenn man 2-Chlor-benzal-di- β -naphthol in alkoholischer Lösung mit Natriumhypobromit behandelt.

Das 2-Chlor-benzal-di- β -naphthol geht bei Gegenwart von Mineralsäuren unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das bei 221° schmelzende schön kristallisierende *ms*-2-Chlor-phenyl-dinaphthopyran (II) über. Diese Reaktion erfolgt schon bei Zimmertemperatur so leicht, daß auch bei der Darstellung des 2-Chlor-benzal-di- β -naphthols aus 2-Chlor-benzaldehyd und β -Naphthol stets beträchtliche Mengen Pyran mitgebildet werden.

Bei der Oxydation mit Braunstein und Salzsäure in Eisessig verhält sich das *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran ganz wie das *ms*-Phenyl-dinaphthopyran und die Nitroderivate des letzteren. Setzt man zum eben genannten Oxydationsgemische festes Ferrichlorid zu, so fällt das *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Ferrichlorid $C_{27}H_{16}Cl_2O \cdot FeCl_3$ in prachtvollen roten Blättern aus. Letzteres gibt, mit wässrigem Azeton behandelt, das in farblosen Tafeln kristallisierende *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol $C_{27}H_{17}ClO_2$ vom Fp. 221°, welches zur Vermeidung von teilweiser Zersetzung bei höchstens 80° im Vakuum getrocknet werden darf. Die Anlagerungsprodukte von Halogen (z. B. Brom), Halogenwasserstoffen und von einer Reihe von Metallsalzen (z. B. $HgCl_2$) an die nicht isolierten Halogenwasserstoffsäure-ester des Pyranols $C_{27}H_{16}ClO \cdot X$ sind ebenso wie das Perchlorat $C_{27}H_{16}Cl \cdot ClO_4$ und der saure Schwefelsäure-ester des Pyranols intensiv rot mit grünem Metallglanze. Beim Kochen des Eisenchlorid-Doppelsalzes mit absolutem Methyl- bzw. Äthylalkohol entstehen die entsprechenden Äther (Fp. 242 und 236°); sie werden durch Säuren leicht zerlegt, sind dagegen gegen Alkalien sehr widerstandsfähig.

Durch Nitrieren des *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyrans mit konzentrierter Salpetersäure erhält man unter Eintritt von zwei Nitrogruppen und gleichzeitiger Oxydation zum Pyranol ein hellgelbes *xx*-Dinitro-*ms*-(2-chlor-phenyl)-dinaphthopyranol, bei dem die Stellung der Nitrogruppen unbekannt ist. Der Eintritt von gerade zwei Nitrogruppen in das Molekül findet sich auch beim *ms*-Phenyl-dinaphthopyrane und bei seinen in 2- und 4-Stellung der Phenylgruppe durch Nitrogruppen substituierten Derivaten wieder⁵.

⁵ O. Dischendorfer u. E. Nesitka, Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 16, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien 137, 1923, S. 492.

Experimenteller Teil.**2-Chlor-benzal-di- β -naphthol ($C_{27}H_{19}ClO_2$).**

5.14 g *o*-Chlor-benzaldehyd und 11.5 g β -Naphthol wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst; nach dem völligen Erkalten wurden 9 cm³ konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Nach viertägigem Stehen ist ein Teil der Substanz in Form glänzender großer weißer Nadeln ausgefallen, der Rest wird aus der filtrierten Lösung durch kaltes Wasser ausgefällt. Um stets vorhandene Mengen von 2-Chlorphenyl-dinaphthopyran zu entfernen, kocht man die abfiltrierten Niederschläge am besten mit 2%iger wässriger Natronlauge, wobei nur das 2-Chlor-benzal-di- β -naphthol in Lösung geht. Aus dem Filtrate fällt beim Abkühlen das Natriumsalz der Verbindung (siehe unten) in Form farbloser seidig glänzender Blättchen aus. Die Natriumverbindung läßt sich leicht durch Ansäuern ihrer Suspension in verdünnter Natronlauge mit Essigsäure zerlegen. Man löst hierauf in Azeton und setzt in der Siedehitze vorsichtig Wasser bis zur Trübung zu. Beim Abkühlen fallen längliche Blätter mit abgeschrägten Enden aus. Dieselben enthalten ein Molekül Azeton, das bei zehn- bis zwölfstündigem Trocknen bei ungefähr 80° bis zur Gewichtskonstanz entfernt werden kann. Die Kristalle sind dann milchigweiß und undurchsichtig und schmelzen bei 184—185° unter plötzlicher starker Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Trocknet man um wenig höher, als oben angegeben, so färbt sich die Substanz rosa und verändert sich (wahrscheinlich unter teilweisem Ringschlusse zum Pyrane).

Der Körper löst sich leicht in Äther, Azeton, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig, Pyridin und Benzol, nicht aber in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt wenig mit rötlicher Färbung, beim Erwärmen leicht mit kirschroter Farbe. Konzentrierte Salpetersäure löst erst beim Erwärmen unter Gelbfärbung.

Zur Analyse wurde bei 70—80° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.330 mg Substanz gaben 12.550 mg CO₂ und 1.700 mg H₂O

8.265 mg " " 2.910 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{19}ClO_2$: C 78.91, H 4.66, Cl 8.64%.

Gef.: C 79.05, H 4.39, Cl 8.71%.

Mono-Natriumsalz des 2-Chlor-benzal-di- β -naphthols ($C_{27}H_{18}ClNaO_2$).

0.5 g 2-Chlor-benzal-di- β -naphthol werden in 100 cm³ 2%iger Natronlauge heiß gelöst. Beim Erkalten fallen dünne farblose Blätter mit dem Umrisse eines spitzwinkligen Parallelogramms aus. Sie werden auf einem Hartfilter abgesaugt, auf Ton abgepreßt und bei 110° im Vakuum mehrere Stunden getrocknet. Letzteres ist notwendig, um das hartnäckig fest-

gehaltene Wasser vollständig zu entfernen. An der Luft ziehen sie wieder Feuchtigkeit an.

0.1556 g Substanz gaben 0.0263 g Na_2SO_4 .

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClNaO}_2$: Na 5.32%.

Gef.: Na 5.47%.

Auch eine Kaliumverbindung läßt sich in gleicher Weise herstellen.

Diazetat des 2-Chlor-benzal-di- β -naphthols
($\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{ClO}_4$).

0.5 g 2-Chlor-benzal-di- β -naphthol und 1 g wasserfreies Natriumazetat werden in 15 cm^3 Essigsäureanhydrid eine Stunde am eingeschliffenen Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und dem Zusatz von Alkohol zur Lösung wird über Nacht stehen gelassen, dann wird der gebildete Essigester abdestilliert und der Rückstand nach dem Versetzen mit Wasser abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Azeton erhält man flache, gegen das Ende zu sich verjüngende, spitz zulaufende Stäbchen. Aus wenig Azeton mit sehr geringem Wasserzusatz erhält man stark glänzende, körnerartige, abgeschrägt würfelige bis prismatisch gestaltete, bis 1 mm große Kristalle. Sie schmelzen nach kurzem Sintern bei 198—199° zu einer glasklaren Flüssigkeit zusammen.

Die Substanz löst sich leicht in Azeton, Benzol, Chloroform und Pyridin, etwas schwerer in Eisessig, nur sehr wenig in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Äther. Schwefelsäure löst in der Kälte langsam mit kirschroter Färbung.

Zur Analyse wurde im Vakuum durch zwei Stunden bei 105° getrocknet.

4.017 mg Substanz gaben 11.120 mg CO_2 und 1.700 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{ClO}_4$: C 75.21, H 4.69%.

Gef.: C 75.50, H 4.73%.

Dibenzoat des 2-Chlor-benzal-di- β -naphthols
($\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{ClO}_4$).

0.5 g 2-Chlor-benzal-di- β -naphthol wurden in einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 150 cm^3 Wasser lauwarm gelöst und mit 9 g Benzoylchlorid geschüttelt. Das rosafarbene Reaktionsprodukt wird mit Alkohol ausgekocht, wobei es, ohne selbst in Lösung zu gehen, weiß wird. Nach mehrmaligem Auflösen in siedendem Azeton und Versetzen mit Wasser bis zur Trübung erhält man glasklare, an den Ecken abgeschrägte längliche Platten bis Stäbchen, die bei 241—242° ohne Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Die Substanz löst sich leicht in siedendem Chloroform,

Azeton, Eisessig, Benzol und Pyridin, wenig in Schwefelkohlenstoff und Äther, nur spurensweise in Alkohol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst bei mäßigem Erwärmen nur wenig mit schwachroter Färbung.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 110° im Vakuum getrocknet.

4.165 mg Substanz gaben 12.170 mg CO₂ und 1.660 mg H₂O.

Ber. für C₄₁H₂₇ClO₄: C 79.53, H 4.40 %.

Gef.: C 79.69, H 4.46 %.

Mono-methyläther des 2-Chlor-benzal-di- β -naphthols (C₂₈H₂₁ClO₂).

0.7 g 2-Chlor-benzal-di- β -naphthol wurden in 140 cm³ 3%iger Natronlauge gelöst, lauwarm mit 5 cm³ Dimethylsulfat versetzt und am Wasserbade eine Stunde erwärmt. Man filtriert nunmehr den Niederschlag ab und löst ihn in siedendem Eisessig auf. Durch vorsichtigen Wasserzusatz fällt man einen Teil der Substanz aus, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 219—221° schmilzt und als 2-Chlor-phenyl-di-naphthopyran erkannt wurde. Aus dem leichtlöslichen Anteile werden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig bei 192—193° schmelzende Kristalle gewonnen.

Dieselben lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Azeton, Benzol, Pyridin, leicht auch in siedendem Eisessig und Äther, dagegen fast nicht in siedendem Alkohol und in Ligroin. In wässriger Natronlauge ist der Körper unlöslich, in alkoholischer nur sehr wenig. Konzentrierte Schwefelsäure löst schon in der Kälte leicht mit intensiv roter Farbe.

4.210 mg Substanz gaben 12.220 mg CO₂ und 2.010 mg H₂O

3.980 mg " " 2.240 mg AgJ.

Ber. für C₂₈H₂₁ClO₂: C 79.13, H 4.99, OCH₃ 7.31 %.

Gef.: C 79.16, H 5.34, OCH₃ 7.43 %.

Dehydro-2-chlor-benzal-di- β -naphthol
(C₂₇H₁₇ClO₂).

1 g 2-Chlor-benzal-di- β -naphthol wird in 20 cm³ Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 15 cm³ 10%iger wässriger Natronlauge und so lange mit Bromwasser versetzt, als sich noch ein gelber Niederschlag ausscheidet. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus ungefähr der vierzigfachen Menge Eisessig umkristallisiert. Die prachtvoll glänzenden hellgelben Blättchen haben einen rhombischen Umriß und schmelzen nach kurzem Sintern bei 258°.

Der Körper löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Azeton, Chloroform und Pyridin, in der Siedehitze auch in Eisessig und Benzol, wenig nur in siedendem Alkohol. In Äther und Ligroin ist er fast unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure

löst kalt mit intensiv gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot übergeht. In Lauge ist der Körper unlöslich.

Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

3·916 mg Substanz gaben 11·480 mg CO₂ und 1·540 mg H₂O
11·575 mg " " 4·040 mg AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₇ClO₂: C 79·30, H 4·19, Cl 8·68%.

Gef.: C 79·53, H 4·40, Cl 8·63%.

ms - (2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran
(9-[2-Chlor-phenyl]-1,2-7,8-dibenzxanthen)
(C₂₇H₁₇ClO).

Die Verbindung kann in verschiedener Weise erhalten werden:

I. 0·2 g 2-Chlor-benzal-di-β-naphthol werden in 20 cm³ Eisessig mit 1 cm³ konzentrierter Salzsäure durch drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fallen weiße Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Azeton nach kurzem Sintern bei 221° schmelzen.

II. Weitaus vorteilhafter ist die direkte Darstellung: 10·28 g 2-Chlor-benzaldehyd und 23·04 g β-Naphthol werden in 100 cm³ Eisessig gelöst. Zu der auf ungefähr 50° abgekühlten Lösung werden langsam 28 cm³ konzentrierte Schwefelsäure unter Umschütteln hinzugegeben. Man läßt ohne Kühlung ausreagieren. Nach dreitägigem Stehen wird das ausgeschiedene Pyran abfiltriert; weitere Mengen werden aus der Mutterlauge durch Einengen gewonnen. Gesamtausbeute 13·3 g = 87% der Theorie. Der Körper kommt aus verdünntem Azeton in Nadeln heraus, die sich beim Stehen mit einer geringen Menge unverdünnten Azetons über Nacht in sechseckige, prachtvoll ausgebildete und mehrere Millimeter große, an den Endflächen abgeschrägte Prismen umwandeln. Aus sehr wenig Benzol erhält man rechteckige Tafeln mit sargdeckelförmigen Seitenflächen. Die Substanz schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton bei 221° nach kurzer vorheriger Sinterung zu einer klaren farblosen Flüssigkeit zusammen.

Sie löst sich sehr leicht in Chloroform, Pyridin, Azeton und Benzol, ziemlich leicht auch in Äther, wenig in Eisessig, Alkohol und Ligroin. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper nicht, bei stärkerem Erhitzen geht er mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz in Lösung. In Lauge ist er unlöslich.

Zur Analyse wurde er bei 110° getrocknet.

4·155 mg Substanz gaben 12·550 mg CO₂ und 1·690 mg H₂O
8·590 mg " " 3·040 mg AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₇ClO: C 82·53, H 4·37, Cl 9·03%.

Gef.: C 82·38, H 4·55, Cl 8·75%.

ms - (2-Chlor-phenyl) - dinaphthopyrylium-chlorid-Ferrichlorid ($C_{27}H_{16}Cl_2O \cdot FeCl_3$).

4 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran werden durch halbstündiges Kochen in 240 cm³ Eisessig gelöst. Der Kolben wird vom Drahtnetze genommen und mit 2.4 g künstlichem Mangansuperoxyd sowie portionenweise mit im ganzen 15 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 15 Minuten währendem Erhitzen auf dem Drahtnetze wird die hochrote Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und das Filtrat sofort mit 10 g festem Eisenchlorid versetzt. Es fallen alsbald goldrote Blättchen aus, die abgesaugt und mit Eisessig gewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus sehr viel Eisessig schmilzt die Substanz bei 215° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zusammen.

Die Substanz ist in Wasser nur sehr wenig mit rotgelber Farbe löslich, sie zersetzt sich mit Wasser beim längeren Stehen in Zimmertemperatur, rasch beim Kochen unter Entfärbung und Bildung von Pyranol. In Ligroin und Benzol ist sie unlöslich, wenig löslich in siedendem Eisessig mit roter Farbe. Chloroform löst in der Kälte etwas mit eosinroter Farbe, in der Hitze leicht, beim Abdunsten kommen rechtwinklige Blättchen heraus. Essigsäureäthylester und Essigsäureanhydrid lösen schon in der Kälte mit roter Farbe. Azeton löst im ersten Augenblick mit rotgelber Farbe, die sehr rasch zu einem schwachen Gelb verbleicht. Kaltes Pyridin löst mit goldgelber Farbe, siedender Alkohol sehr langsam zu einer rotgelben alsbald verblassenden Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt beim Übergießen Salzsäuregas, die Substanzteilchen färben sich intensiv rot und gehen teilweise mit der gleichen Farbe und mit grüner Fluoreszenz in Lösung. Auch konzentrierte Salpetersäure löst in der Kälte allmählich mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

7.691 mg Substanz gaben 9.42 mg AgCl und 1.009 mg Fe₂O₃
 5.001 mg „ „ 6.07 mg AgCl „ 0.672 mg Fe₂O₃.

Ber. für $C_{27}H_{16}Cl_5FeO$: Cl 30.09, Fe 9.48%.

Gef.: Cl 30.23, 30.03; Fe 9.18, 9.40%.

ms - (2-Chlorphenyl) - dinaphthopyranol
(9-[2-Chlorphenyl]-1,2-7,8-dibenzxanthydrol)
($C_{27}H_{17}ClO_2$).

1 g *ms*-(2-Chlor-phenyl) - dinaphthopyryliumchlorid-Ferrichlorid wird in der zwanzigfachen Menge Azeton am Wasserbade erwärmt. Die anfangs orangerote Lösung färbt sich alsbald gelb und scheidet auf Wasserzusatz ein weißes Kristallpulver ab. Nach dreimaligem Lösen in Azeton und Ausspritzen der heißen Lösung mit Wasser erhält man Tafeln von rhombischem Umrisse, die nach vorhergehender Dunkelfärbung bei ungefähr 210° unter Gasentwicklung bei 221° schmelzen.

Sie lösen sich leicht und farblos in Äther, Chloroform, Benzol und Pyridin, ebenso in siedendem Schwefelkohlenstoff. In Ligroin und Alkohol sind sie fast unlöslich, während Eisessig in der Siedehitze mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz etwas löst. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe und grüner Fluoreszenz.

Die Substanz muß sehr vorsichtig im Vakuum bei höchstens 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, da sie sich sonst mehr minder rosa färbt, höher und unscharf schmilzt und etwas höhere Kohlenstoffwerte liefert.

4.090 mg Substanz gaben 11.920 mg CO_2 und 1.770 mg H_2O

6.825 mg " " 2.350 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$: C 79.30, H 4.19, Cl 8.68 %.

Gef.: C 79.49, H 4.84, Cl 8.52 %.

ms - (2-Chlorphenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Mercurichlorid ($\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{HgCl}_2$).

0.2 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol werden in 15 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst und tropfenweise (Vorsicht!) mit 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Zu der klaren Lösung wird eine ebensolche Lösung von 0.2 g Mercurichlorid in 10 cm^3 Essigsäureanhydrid lauwarm unter Umschwenken hinzugefügt. Nach einigen Sekunden fallen rote, stark glänzende Blättchen mit grünem Metallschimmer aus, die nach dem Waschen mit Essigsäureanhydrid und nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° nach vorheriger Dunkelfärbung und schwacher Sinterung (bei $253\text{--}254^{\circ}$) bei $261\text{--}262^{\circ}$ unter schwacher Gasentwicklung zu einer tiefroten Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Kaltes Wasser greift die Verbindung nur sehr langsam an, heißes in mehreren Sekunden, wobei die roten Kristalle verblassen und sich aus der wässrigen Lösung eine weiße Substanz abzuscheiden beginnt. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen schon in der Kälte, konzentrierte Salzsäure erst in der Hitze zu einer gelbroten Lösung mit grüner Fluoreszenz. Ammoniak färbt, ohne zu lösen, in einigen Sekunden dunkelbraun, Natronlauge in ungefähr zehn Minuten. Schwefelammon färbt sofort schwarz. In Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist der Körper fast unlöslich, in Chloroform löst er sich nur wenig mit rotgelber Farbe. Azeton löst in der Kälte mit gelber Farbe, die in einigen Sekunden verbleicht, Anilin mit rotgelber Farbe. Siedender Alkohol löst farblos, siedender Eisessig mit intensiv roter Farbe und grüner Fluoreszenz.

8.100 mg Substanz gaben 6.750 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{HgO}$: Cl 20.30 %.

Gef.: Cl 20.62 %.

ms - (2 - Chlor - phenyl) - dinaphthopyrylium -
perbromid ($C_{27}H_{16}ClBrO \cdot Br_2$).

0.2 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol werden in 15 cm³ siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und mit zehn Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, wobei sich die erst schwach gelbliche Lösung intensiv rot färbt. Nach Zusatz einer Lösung von überschüssigem Brom in Essigsäureanhydrid wird über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich dunkelrote, stark glänzende und grün schimmernde Blätter ab, die mit Essigsäureanhydrid gewaschen und zwei Tage im Vakuum bei Zimmertemperatur über Ätzkalk getrocknet werden. Unter diesen Bedingungen ist der unvermeidliche langsame Verlust an Brom sehr gering. Bei höherer Temperatur erfolgt rasch Zerlegung der Verbindung, bei ungefähr 160° wird der Körper dunkler und sintert etwas, bei 189—191° schmilzt er unter plötzlicher starker Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol, sie löst sich wenig in siedendem Chloroform, gut in siedendem Eisessig mit roter Farbe. In kaltem Pyridin löst sie sich mit roter, nach einigen Sekunden nach gelb umschlagender Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

Die, wie oben angegeben, vakuumgetrocknete Substanz gab folgende Werte:

0.1634 g Substanz gaben 0.1846 g AgCl + AgBr.

Ber. für $C_{27}H_{16}ClBr_3O$: 0.1830 g AgCl + AgBr.

ms - (2 - Chlor - phenyl) - dinaphthopyrylium per-
chlorat ($C_{27}H_{16}Cl_2O_5$).

0.1 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol wurde in 80 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst und mit 9 Tropfen 20%iger Überchlorsäurelösung versetzt. Aus der roten Lösung kommen beim Stehen über Nacht bis zu einem halben Zentimeter große, zu Büscheln vereinigte rote Blätter von rhombischem Umrisse heraus, die grünmetallisch glänzen. Sie wurden abgesaugt, mit Essigsäureanhydrid gewaschen und bei 100—110° im Vakuum getrocknet. Bei raschem Erhitzen des Bades sintert die Substanz schwach von 250° an, bei 270° wird sie etwas dunkler und schmilzt bei 293—294° unter plötzlicher Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Sie ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Benzol löst heiß nur sehr wenig, Eisessig in der Siedehitze, Chloroform schon in der Kälte mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz. Die rote Lösung in kaltem Azeton entfärbt sich nach zehn Minuten, ebenso eine Lösung der Substanz in heißem Alkohol. Die rote Lösung in kaltem Pyridin entfärbt

sich in einigen Sekunden. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

9.350 mg Substanz gaben 5.480 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}Cl_2O_5$: Cl 14.44%.

Gef.: Cl 14.50%.

Äthyläther des *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranols ($C_{29}H_{21}ClO_2$).

0.3 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Ferri-chlorid werden in 50 cm³ absolutem Äthylalkohol zwei Stunden am Wasserbade gekocht. Die Lösung ist in der Kälte hellgelb, in der Siedehitze rotgelb. Durch Einengen auf ungefähr den dritten Teil erhält man den Äther. Die weißen Stäbchen schmelzen nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Azeton nach kurzem Sintern bei 236° unter Braunfärbung und schwacher Gasentwicklung.

Die Substanz löst sich nicht in Ligroin, sehr schwer in Alkohol, besser in siedendem Eisessig (gelbrote Lösung mit grüner Fluoreszenz), sehr leicht in Äther, Benzol, Azeton und Pyridin. Aus den hydrophilen Lösungsmitteln kommen auf Wasserzusatz Nadeln heraus. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz, konzentrierte Salpetersäure erst in der Siedehitze, konzentrierte Salzsäure auch heiß nur sehr wenig.

Die Substanz wurde bei 100–110° im Vakuum getrocknet.

3.970 mg Substanz gaben 11.580 mg CO₂ und 1.780 mg H₂O

4.230 mg " " 2.190 mg AgJ.

Ber. für $C_{29}H_{21}ClO_2$: C 79.70, H 4.85, OC₂H₅ 10.32%.

Gef.: C 79.55, H 5.02, OC₂H₅ 9.93%.

Methyläther des *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranols ($C_{28}H_{19}ClO_2$).

Der Methyläther wurde nach derselben Methode gewonnen wie der Äthyläther. Die Blättchen mit rhombischem Umriss schmelzen nach dreimaligem Umkristallisieren aus wässrigem Azeton nach vorheriger Dunkelfärbung (225°) und Sinterung (238°) bei 242° unter schwacher Gasentwicklung zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit zusammen.

3.890 mg Substanz gaben 11.320 mg CO₂ und 1.630 mg H₂O

4.700 mg " " 2.390 mg AgJ.

Ber. für $C_{28}H_{19}ClO_2$: C 79.51, H 4.53, OCH₃ 7.34%.

Gef.: C 79.36, H 4.69, OCH₃ 6.72%.

xx-Dinitro-*ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol ($C_{27}H_{15}ClN_2O_5$).

0.5 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran wurden in 100 cm³ farbloser konzentrierter Salpetersäure (1.41) zwei Stunden am

Wasserbade erhitzt. Die Substanz geht hierbei zum größten Teil mit roter Farbe in Lösung. Man filtriert heiß durch ein Quarzfilter und füllt mit viel Wasser. Die rotgelbe amorphe Substanz liefert nach dem Umkristallisieren aus siedendem Eisessig hellgelbe winzige Kristalle. Aus wässrigem Pyridin erhält man nunmehr hellgelbe Nadelchen, die sich bei raschem Erhitzen des Bades erstmalig bei 272° unter schwacher Sinterung dunkler färben und infolge Zersetzung unter tiefer Dunkelfärbung bei 290° unscharf schmelzen.

Die Substanz löst sich nicht in Äther, Ligroin, sehr schwer in Chloroform, Alkohol und Eisessig, wenig auch in Benzol, gut dagegen in Azeton, Pyridin und Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt mit goldgelber Farbe.

Die Substanz wurde bei 110° getrocknet.

4.210 mg Substanz gaben 10.020 mg CO₂ und 1.210 mg H₂O

6.365 mg " " 0.322 cm³ N (22°, 731 mm)

9.843 mg " " 2.910 mg AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₅ClN₂O₆: C 64.98, H 3.03, N 5.62, Cl 7.11 %.

Gef.: C 64.91, H 3.22, N 5.63, Cl 7.32 %.

Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie (VI. Mitteilung¹)

Über das Allobetulin

Von

Otto Dischendorfer und Hugo Juvan²

Aus dem Institute für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

Gelegentlich des Versuches, das Betulin — ähnlich wie es mit Erfolg mit dem Cholesterin geschehen ist³ — durch Palladium und aktive Kohle zu dehydrieren, wurde neben einem wegen Materialmangels bisher nicht in seine Bestandteile zerlegten öligen Gemische in einer Ausbeute von ungefähr fünf Prozenten Apo-allobetulin erhalten, das bei diesem Versuche zum größten Teile in den Kolbenhals hineinsublimierte. Diese Beobachtung war der Anlaß, zu versuchen, ob nicht der Übergang vom Betulin zum Apo-allobetulin, der bisher ziemlich umständlich über das Allobetulinformiat und das Allobetulin erreicht wurde⁴, direkt in einer einzigen Operation durchgeführt werden könne. Nach einigen Fehlversuchen wurde in der Fullererde der geeignete Katalysator gefunden, der bereits bei genügend tiefer Temperatur, der Siedetemperatur des Xylols, diese Umwandlung in einigen Stunden vermittelt.

Die Reaktion vollzieht sich in zwei Stufen, deren erste die Isomerisierung des Betulins zum Allobetulin, deren zweite die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Allobetulin $C_{30}H_{50}O_2$ zum Apo-allobetulin $C_{30}H_{48}O$ umfaßt. Bei vorzeitiger Unterbrechung des Versuches läßt sich eine nicht unbeträchtliche Menge Allobetulin isolieren. Die Ausbeuten an Apo-allobetulin sind bei diesem Verfahren wesentlich höher (64%) als bei dem älteren (30%). Der Arbeitsvorgang ist zudem so abgekürzt, daß das Apo-allobetulin nunmehr zu den leicht zugänglichen Betulinabkömmlingen zu rechnen ist.

Schulze und Pieroh⁵ hatten gemäß ihrer Betulinformel $C_{32}H_{52}O_2$ oder $C_{33}H_{54}O_2$ für Apo-allobetulin die Formel

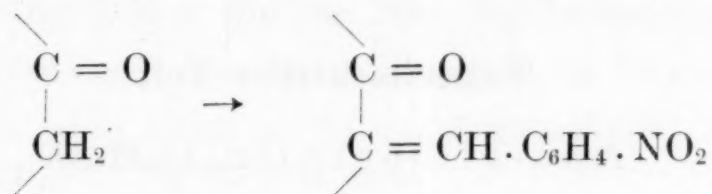
¹ Monatsh. Chem. 51, V. Mitteilung, 1929, S. 995, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, V. Mitteilung, 1929, S. 995. ² Ausgeführt mit einer Unterstützung durch die Akademie der Wissenschaften in Wien aus den Erträgen des Goldschmiedt-Legates. ³ O. Diels und W. Gädke, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1231. ⁴ H. Schulze und K. Pieroh, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2339. ⁵ Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2332.

$C_{32}H_{50}O$ oder $C_{33}H_{50}O$ in Betracht gezogen. Sie muß nunmehr entsprechend der inzwischen ausführlich begründeten Betulinformel $C_{30}H_{50}O_2$ ⁶ mit $C_{30}H_{48}O$ angenommen werden.

Versuche, den strukturellen Zusammenhang zwischen dem Allobetulin und dem Apo-allobetulin klarzustellen, haben bisher zu keinem greifbaren Ergebnisse geführt. Auch die neue, unter milden Bedingungen und namentlich ohne Anwendung von sauren Reagentien⁷ verlaufende Darstellungsweise des Apo-allobetulins schließt nämlich keineswegs die Möglichkeit einer Umlagerung des im Allobetulin vorhandenen Kohlenstoffskeletts aus. So wurde erst jüngst gezeigt⁸, daß z. B. Borneol unter ähnlichen Bedingungen, nämlich bereits beim Sieden (Sp. 212°) mit 5% Frankonit unter Wasserabspaltung und Umlagerung seines Kohlenstoffgerüsts in Camphen übergeht. Hier müssen also erst neue Untersuchungen Klarheit schaffen.

Die Reaktion der Wasserabspaltung mittels Fullererde ließ sich in analoger Weise auch beim Oxy-allobetulin $C_{30}H_{48}O_3$ durchführen. Sie liefert das in langen Nadeln kristallisierende Apo-oxy-allobetulin vom Fp. 309°, das seinerseits zum Apo-allobetulin im gleichen Verhältnisse steht, wie das Oxy-allobetulin zum Allobetulin.

Das Vorhandensein einer Methylengruppe neben der Carbonylgruppe des Allobetulons wurde bereits auf verschiedenem Wege bewiesen. So gab das Allobetulon beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder *p*-Brom-benzoylchlorid Enolester⁹. Bei seiner Bromierung entstand das Dibromallobetulon⁹, das durch Darstellung eines Furoxans¹⁰ sowie eines Phenazins¹⁰ als $\alpha\alpha'$ -Halogenderivat gekennzeichnet wurde. Auch die Oxydation zur Oxy-allobetulinsäure¹⁰ liefert einen Beweis für die Existenz einer Methylengruppe in Nachbarstellung zur funktionellen Gruppe CO. Ein neuer Beweis wurde in der vorliegenden Untersuchung erbracht durch die Darstellung einer schön kristallisierenden *m*-Nitrobenzylidenverbindung $C_{37}H_{51}NO_4$ des Allobetulons vom Fp. 137—139°:

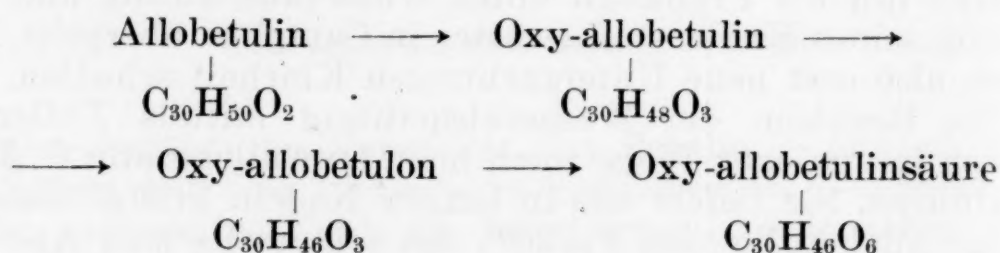


Der nach O. Wallach¹¹ besonders geeignete *m*-Nitro-benzaldehyd reagiert hier nur bei Gegenwart von Mineralsäuren in

⁶ O. Dischendorfer und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 109; 47, 1926, S. 241, 419; 51, 1929, S. 43, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 109; 135, 1926, S. 241, 419; 137, 1928, S. 995. ⁷ O. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 19. ⁸ Fabr. auf Akt. vorm. E. Schering und E. Freund, D.R.P. 451.535. ⁹ O. Dischendorfer und H. Grillmayer, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 247, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 247. ¹⁰ O. Dischendorfer und O. Polak, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 43, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 995. ¹¹ Terpene und Campher, 2. Aufl. S. 111.

der angegebenen Weise, mit alkalischen Mitteln erfolgt keine Kondensation.

Die gelinde Oxydation des Oxy-allobetulins mit Chromsäureanhydrid in Eisessig führte zum neuen Keton Oxy-allobetulon $C_{30}H_{46}O_3$ von Fp. 341—342°, das durch ein Oxim $C_{30}H_{47}NO_3$ (Nadeln vom Fp. 333—337°) und ein Semikarbazon $C_{31}H_{49}N_3O_3$ (gefiederte Blättchen vom Fp. 301°) charakterisiert werden konnte. Die weitere Oxydation des Oxy-allobetulons mit Salpetersäure lieferte Oxy-allobetulinsäure. Das Oxy-allobetulon ist also ein bisher nicht gefaßt gewesenes Zwischenprodukt der Oxydation des Oxy-allobetulins (und des Allobetulins) zur Oxy-allobetulinsäure:



Die schrittweise Konstitutionsaufklärung des Allobetulins ließ die Darstellung von α -Halogenderivaten der Oxy-allobetulinsäure erwünscht erscheinen. Die direkte Einführung von Brom gelang nicht, ein bei Fettsäuren schon häufig beobachtetes Verhalten. Leicht gelingt aber meist die Halogenierung der Säuren über ihre Chloride oder, was das gleiche bedeutet, die Halogenierung bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid. Tatsächlich entstand so sowohl aus der Oxy-allobetulinsäure selbst wie aus ihrem Anhydrid das Mono-brom-oxy-allobetulinsäure-anhydrid $C_{30}H_{43}BrO_5$ vom Fp. 315°, das sich allerdings bisher noch nicht in die entsprechende Säure überführen ließ. Das Bromatom steht hier jedenfalls in α -Stellung zu einer der beiden Karboxylgruppen, so daß damit die Anwesenheit einer Methingruppe neben einer COOH-Gruppe der Oxy-allobetulinsäure sehr wahrscheinlich gemacht ist.

Experimenteller Teil.

Apo-allobetulin, $C_{30}H_{48}O$.

Das schon von Schulze und Pieroh erhaltene und mit der Formel $C_{32}H_{50}O$ oder $C_{33}H_{52}O$ versehene Apo-allobetulin wird leicht erhalten, wenn man nach den genannten Autoren Allobetulin in der etwa zehnfachen Menge Chloroform löst und bei Zimmertemperatur mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Nach dem Aufhören der Reaktion wird das Chloroform am Wasserbade unter Absaugen der entstehenden Dämpfe vertrieben und der Rückstand mit wenig Alkohol behandelt. Das Apo-allobetulin läßt sich dann aus Alkohol oder verdünntem Azeton leicht reinigen. Es schmilzt

bei 200—201° und zeigt die von Schulze und Pieroh angegebenen Löslichkeitseigenschaften.

Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet:

3·829 mg Substanz gaben 11·920 mg CO₂ und 3·843 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₄₈O: C 84·83, H 11·40 %.

Gef.: C 84·90, H 11·23 %.

Apo-allobetulin unmittelbar aus Betulin mittels Palladiums und aktiver Kohle.

18 g Betulin, gemischt mit der gleichen Menge 5%iger aktiver Palladiumkohle (1:20) werden in einem Rundkolben aus Duranglas im Graphitbade erhitzt.

Die Palladiumkohle wird in folgender Weise dargestellt: 1 g Palladiumchlorür wird in 50 cm³ Wasser aufgelöst, die Lösung wird zu 20 g aktiver Kohle gegeben und zwei Stunden auf dem Wasserbade bei 50° stehen gelassen; dann wird ein rascher Wasserstoffstrom durch die warme Mischung geleitet, schließlich wird abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die Reaktion beginnt bei 220—230°, bei welcher Temperatur das Betulin langsam zusammenschmilzt. Aus der Schmelze entweichen allmählich Gasblasen, hauptsächlich Wasserdampf, wobei Juchtengeruch auftritt. In den Hals des Kolbens sublimieren gleichzeitig weiße Nadeln. Es wurde drei Stunden bei dieser Temperatur belassen, dann durch ebenfalls drei Stunden auf 260° erhitzt, wobei noch immer weiße Nadeln in den Kolbenhals hinaufsublimierten. Bei dem folgenden Erhitzen bis 320° und schließlich bis auf 330° ließ die Sublimation bedeutend nach, dagegen begann von etwa 300° an das im Kolben befindliche Öl zu sieden und rückzufließen.

Die Nadeln wurden aus dem Kolbenhals entfernt und aus Alkohol und Azeton mehrmals umkristallisiert; es waren nach dieser Reinigung 0·95 g, die bei 200—201° schmolzen.

Die Analyse ergab nach dem Trocknen im Vakuum bei 110°:

3·892 mg Substanz gaben 12·065 mg CO₂ und 3·960 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₄₈O: C 84·83, H 11·40 %.

Gef.: C 84·55, H 11·36 %.

Wie aus der Analyse und dem Schmelzpunkte hervorging, handelte es sich hier um Apo-allobetulin. Auch der Mischschmelzpunkt mit auf gewöhnlichem Wege hergestellten Apo-allobetulin zeigte keine Depression.

Das im Kolben befindliche Öl wurde mit zwei kräftigen Brennern herausdestilliert. Es enthält in seinem in Alkohol schwer löslichen Anteile noch etwas Apo-allobetulinkristalle, die aber wenig rein sind.

Im ganzen ließen sich bei dieser Behandlung über 5% des Ausgangsmaterials an reinem Apo-allobetulin erhalten, es ist aber kein Zweifel, daß die wirklich sich bildenden, aber nicht isolierbaren oder bei der hohen Versuchstemperatur sich weiter verändernden Mengen Apo-allobetulin weit größer sind.

Apo-allobetulin unmittelbar aus Betulin in Xylol mittels Fullererde.

2.5 g gut getrocknetes Betulin werden in 45 cm³ wasserfreiem Xylol gelöst. Nach Zugabe von 1.2 g Fullererde, die durch zweistündiges Erhitzen auf 300° aktiv gemacht worden war, wird dreieinhalb Stunden im Ölbade erhitzt. Im aufgesetzten eingeschliffenen Steigrohre beginnen sich alsbald Wassertröpfchen anzusetzen. Nach abermaligem Zusatze von 1.2 g Fullererde und dreieinhalbstündigem Kochen wird die Lösung heiß filtriert und das Xylol im Ölbade möglichst abdestilliert, wobei die entstehenden Dämpfe durch Absaugen entfernt werden. Nach einmaligem Umkristallisieren erhält man schöne Nadeln vom Schmelzpunkte 200° in einer Ausbeute von 64%.

Zur Analyse wurde die Substanz einmal aus Essigsäureanhydrid und zweimal aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuum drei Stunden bei 120° getrocknet.

4.130 mg Substanz gaben 12.870 mg CO₂ und 4.120 mg H₂O
4.195 mg " " 13.100 mg CO₂ und 4.170 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₄₈O: C 84.83, H 11.40%.

Gef.: C 84.99, 85.17, H 11.16, 11.12%.

Bei einem anderen Versuche wurde die Fullererde nur eine Stunde hindurch einwirken gelassen. Nachdem von der Fullererde abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft worden war, wurde die zurückbleibende Substanz mehrmals mit Petroläther ausgekocht. Der größte Teil ging in Lösung und erwies sich als Apo-allobetulin. Das Ungelöste wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol an seinem Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte sowie an der typischen dreieckigen Blättchenform seiner Kristalle als Allobetulin erkannt.

Es geht also die Umwandlung von Betulin in Allobetulin anscheinend rascher vor sich als die folgende Wasserabspaltung zum Apo-allobetulin.

Auch durch Erhitzen von Betulin mit Fullererde ohne Lösungsmittel erhält man bei Temperaturen zwischen 210 und 260° Apo-allobetulin, allerdings nur in einer Ausbeute von 8%. Auch Allobetulin liefert natürlich mit Fullererde Apo-allobetulin.

Das Apo-allobetulin ist durch die Entdeckung dieser ver-

hältnismäßig leichten und mit guter Ausbeute vor sich gehenden Bildungsweise leicht zugänglich geworden.

Apo-oxy-allobetulin $C_{30}H_{46}O_2$.

0.3 g gut getrocknetes Oxy-allobetulin werden in 10 cm³ wasserfreiem Xylol aufgelöst und nach dem Zusatz von 0.15 g aktiver Fullererde drei Stunden im Ölbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann werden noch 0.15 g Fullererde zugegeben und nach weiterem vierstündigem Kochen wird die Lösung heiß filtriert. Beim Abkühlen kristallisiert die Substanz sofort in langen Nadeln aus. Das Xylol wird im Ölbad abdestilliert, wobei die Dämpfe abgesaugt werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 309°, fängt aber schon bei 281° an, braun zu werden.

Sie löst sich leicht in Chloroform, Essigester und Pyridin, in der Siedehitze auch in Benzol, Eisessig und Petroläther, schwer dagegen in Azeton, Äther und Alkohol. Schwefelsäure löst schon in der Kälte leicht. Liebermanns Cholestolprobe gibt sofort eine braunrote Färbung, Salkowskis Phytosterinreaktion verläuft negativ.

Zur Analyse wurde die Substanz zwei Stunden im Vakuum bei 120° getrocknet.

4.415 mg Substanz gaben 13.270 mg CO₂ und 4.100 mg H₂O

4.155 mg " " 12.480 mg CO₂ und 3.880 mg H₂O.

Ber. für $C_{30}H_{46}O_2$: C 82.12, H 10.58%.

Gef.: C 81.97, 81.92, H 10.39, 10.45%.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0.02819 g Substanz in 1.198 g Chloroform, $d = 1.46349$, $\alpha^{20} = +2.69^\circ$,

$l = 1 \text{ dm}$, $[\alpha]_D^{20} = +79.9^\circ$.

m-Nitro-benzylidenverbindung des Allobetulons $C_{37}H_{51}NO_4$.

0.7 g Allobetulon werden in 35 cm³ Eisessig aufgelöst und mit 0.61 g *m*-Nitrobenzaldehyd versetzt. In der Kälte wird dann trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und das Gemisch 60 Stunden sich selbst überlassen. Man fällt mit Wasser, wäscht mit viel Wasser und schließlich mit etwas Alkohol nach, um den überschüssigen *m*-Nitrobenzaldehyd zu entfernen. Die Beilsteinprobe ergibt nun starken Chlorgehalt. Das Produkt wird in siedendem Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, aufgelöst und mit konzentrierter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgeschiedene Kochsalz wird abfiltriert und das Filtrat mit Wasser gefällt. Nach

mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bildet die Substanz sehr feine Nadeln, die dem freien Auge in ihrer Masse als Gallerte erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 137—139°. Die Schmelze erscheint allerdings bei dieser Temperatur dem freien Auge getrübt. Es handelt sich aber nur um Luftbläschen, die bei Lupenvergrößerung leicht erkennbar sind und erst bei 170° entweichen.

Der Körper löst sich leicht in Azeton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Pyridin, leicht auch in siedendem Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht. Liebermanns Cholestolprobe zeigt nach kurzer Zeit Violettfärbung, Salkowskis Reaktion verläuft negativ.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum eineinhalb Stunden getrocknet.

4·210 mg Substanz gaben 11·990 mg CO₂ und 3·320 mg H₂O

4·082 mg " " 11·590 mg CO₂ " 3·290 mg H₂O

6·843 mg " " 0·1568 cm³ N (17°, 732 mm)

7·283 mg " " 0·1813 cm³ N (19°, 728 mm).

Ber. für C₃₇H₅₁NO₄: C 77·43, H 8·96, N 2·44%.

Gef.: C 77·68, 77·43; H 8·83, 9·02; N 2·59, 2·80%.

Durch die Darstellung dieser Verbindung erscheint ein neuer Beweis für die Existenz einer Methylengruppe, u. zw. nur einer Methylengruppe neben der Carbonylgruppe des Allobetulons erbracht.

Oxy-allobetulon C₃₀H₄₆O₃.

0·2 g Oxy-allobetulin werden in 20 cm³ siedendem Eisessig gelöst, bei Wasserbadtemperatur mit 0·1 g Chromsäureanhydrid versetzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird mit Wasser gefällt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei man schließlich Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 341—342° in einer Ausbeute von ungefähr 50% erhält.

Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff, leicht auch in siedendem Eisessig und Pyridin, schwer in Azeton, Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie leicht. Sowohl Salkowskis als auch Liebermanns Farbenreaktion fiel negativ aus.

Zur Analyse wurde durch zwei Stunden bei 120° getrocknet.

4·325 mg Substanz gaben 12·580 mg CO₂ und 3·740 mg H₂O

4·143 mg " " 12·040 mg CO₂ " 3·540 mg H₂O

4·069 mg " " 11·860 mg CO₂ " 3·760 mg H₂O

3·940 mg " " 11·480 mg CO₂ " 3·560 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₄₆O₃: C 79·23, H 10·21%.

Gef.: C 79·33, 79·26, 79·49, 79·46; H 9·68, 9·56, 10·34, 10·11%.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0.03277 g Substanz in 1.35833 g Benzol, $d = 0.87717$, $\alpha^{20} = -0.13^\circ$,
 $l = 1 \text{ dm}$, $[\alpha]_D^{20} = -6.25^\circ$.

Oxim des Oxy-allobetulons $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{NO}_3$.

0.34 g Oxy-allobetulon werden in 180 cm^3 Alkohol gelöst und mit mehr als der berechneten Menge einer Lösung von essigsaurem Hydroxylamin versetzt. Diese wird bereitet, indem 0.5 g salzsaures Hydroxylamin und 0.7 g Kaliumazetat in 2 cm^3 Wasser gelöst werden; nach Zugabe von 8 cm^3 Alkohol wird vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Nach kurzer Zeit beginnt sich die siedende Lösung zu trüben und es fällt ein immer dichter werdender Niederschlag aus. Nach einstündigem Kochen wird auskühlen gelassen. 0.3 g Rohausbeute. Die Substanz wird in der 2000fachen Menge Benzol eine Stunde lang gekocht, vom ungelöst Gebliebenen abfiltriert und auskristallisieren gelassen. Die feinen Nadeln schmelzen bei $333\text{--}337^\circ$ unter Zersetzung.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Pyridin, nur schwer in siedendem Benzol und Eisessig, sie ist fast unlöslich in Azeton, Alkohol, Äther und Petroläther. Salkowskis und Liebermanns Reaktionen gaben keine Färbungen.

Zur Analyse wurde zwei Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet.

4.377 mg Substanz gaben 0.1294 cm^3 N (18° , 739 mm)
 5.213 mg " " 0.1490 cm^3 N (18° , 739 mm).

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{NO}_3$: N 2.98%.

Gef.: N 3.37, 3.26%.

Um jeden Zweifel auszuschließen und zu beweisen, daß nicht etwa eine Anlagerung des Hydroxylamins an eine eventuell vorhandene Doppelbindung stattgefunden hatte, wurde versucht, unter den gleichen Bedingungen Oxy-allobetulin zur Reaktion zu bringen. Es wurde aber nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Semikarbazon des Oxy-allobetulons $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_3$.

0.11 g Oxy-allobetulon werden in 70 cm^3 Alkohol gelöst und dazu ein Überschuß einer Lösung von essigsaurem Semikarbazid gegeben. Diese wird hergestellt durch Lösen von 0.5 g salzsaurem Semikarbazid und 0.7 g Kaliumazetat in 2 cm^3 Wasser, Zugabe von 8 cm^3 Alkohol und Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid. Nach zwanzig Minuten langem Kochen wird ein Drittel der Flüssigkeit abdestilliert. Beim

Erkalten schied sich eine kristalline Substanz aus, deren Kristalle sich in der Lösung im Laufe einer Woche zu gefiederten Blättchen vergrößerten. Sie wurden abgesaugt, getrocknet, zwei Stunden in 50 cm^3 Benzol gekocht, vom ungelöst Gebliebenen abfiltriert und auskristallisieren gelassen. Die langen Nadelchen schmelzen bei 301° unter Zersetzung.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Eisessig und in siedendem Pyridin, schwer in Azeton, Alkohol, Benzol und besonders schwer in Äther. Liebermanns und Salkowskis Reaktion gaben keine Färbungen.

Zur Analyse wurde zwei Stunden im Vakuum bei 105° getrocknet.

7.015 mg Substanz gaben 0.5253 cm^3 N (17° , 728 mm)

4.651 mg " " 0.3499 cm^3 N (21° , 726 mm).

Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_3$: N 8.22%.

Gef.: N 8.44, 8.34%.

Oxy-allobetulinsäure aus Oxy-allobetulon.

In ein Gemisch von 8 cm^3 Eisessig und 13 cm^3 rauchender Salpetersäure (1.52) wird bei einer Temperatur von -4 bis -6° allmählich 0.5 g Oxy-allobetulon eingetragen, das rasch in Lösung geht. Man läßt fünf Stunden stehen und gießt hierauf in viel kaltes Wasser ein. Das Produkt wird in Alkohol gelöst und bei Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Die sich ausscheidenden feinen Nadelchen schmelzen bei 283 – 284° unter Gasentwicklung und Braunfärbung und erweisen sich in jeder Hinsicht identisch mit der von O. Dischendorfer und O. Polak auf anderem Wege erhaltenen Oxy-allobetulinsäure.

Mono-brom-oxy-allobetulinsäureanhydrid $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{BrO}_5$, aus Oxy-allobetulinsäure-anhydrid.

0.5 g trockenes Oxy-allobetulinsäure-anhydrid werden in wenig absolutem Chloroform gelöst und nach Zusatz von 0.3 g Phosphorpentachlorid mit eingeschliffenem Rückflußkühler unter Chlorkalziumverschluß eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Dann wird das Doppelte der berechneten Menge Brom zugesetzt und weitere drei Stunden gekocht. Nach dem Verjagen des Chloroforms bleibt am Boden des Kolbens ein zähes braunes Öl zurück, das mit Wasser übergossen und über Nacht sich selbst überlassen wurde. Das Öl verwandelt sich dadurch in eine hellgelbe krümelige Masse, die abgesaugt, gut gewaschen und in Eisessig gelöst wird. Man hält auf 70° konstant und gibt langsam Wasser zu, so daß im Laufe einer Stunde alles gefällt ist. Dadurch werden die Säurechloride zerstört. Die Substanz wird dann aus Azeton wiederholt durch

Wasserzusatz fraktioniert, indem die zuerst ausfallenden öligen Tropfen verworfen werden. Man erhält so schöne Nadeln, die bei 300° stark sintern, sich bräunen und sich bei 315° unter Schwärzung und starkem Aufschäumen zersetzen. 30% Ausbeute.

Die Substanz löst sich leicht in Azeton, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigester und Pyridin, heiß auch in Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie leicht. Weder Salkowskis noch Liebermanns Reaktion gab eine Färbung.

Zur Analyse wurde eine Stunde im Vakuum bei 110° getrocknet.

4.160 mg Substanz gaben 9.820 mg CO₂ und 2.830 mg H₂O
 4.413 mg " " 10.380 mg CO₂ " 3.070 mg H₂O
 7.525 mg " " 2.545 mg AgBr
 8.360 mg " " 2.810 mg AgBr.

Ber. für C₃₀H₄₃BrO₅: C 63.91, H 7.69, Br 14.19%.

Gef.: C 64.38, 64.15; H 7.61, 7.78; Br 14.39, 14.30%.

Mono-brom-oxy-allobetulinsäureanhydrid

C₃₀H₄₃BrO₅ direkt aus Oxy-allobetulinsäure.

0.5 g trockene Oxy-allobetulinsäure werden in der notwendigen Menge absoluten Chloroforms gelöst. Der heißen Lösung werden 0.5 g Phosphorpentachlorid zugesetzt, wobei sich unter Aufbrausen lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt. Nach einer halben Stunde wird das Doppelte der berechneten Menge Brom zugegeben und dann das Reaktionsprodukt genau so wie im vorigen Versuch behandelt. Der Schmelzpunkt und die Löslichkeitseigenschaften sind die gleichen wie im vorigen Versuche. Die Ausbeuten sind aber infolge der größeren Menge des angewandten Phosphorpentachlorides wesentlich schlechter und gehen nicht über 20% hinaus.

Es wird also nicht die Mono-brom-oxy-allobetulinsäure, sondern ihr Anhydrid gebildet. Diese Tatsache wird durch die Analyse bestätigt:

6.545 mg Substanz gaben 2.181 mg AgBr
 6.050 mg " " 2.057 mg AgBr.

Ber. für C₃₀H₄₃BrO₅: Br 14.19%.

Gef.: Br 14.18, 14.47%.

Zum Schlusse sei mir (O. D.) gestattet, der hohen Akademie der Wissenschaften in Wien für die Zuwendung eines größeren Betrages aus den Erträgen des Goldschmiedt-Legates meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Über den Saponinnachweis in der Pflanze mit Blutgelatine

Von

Robert Fischer

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck
(Vorstand Prof. Dr. Ludwig Kofler)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1930)

In einer früheren Mitteilung wurde auf die geringe Brauchbarkeit der bisher üblichen mikrochemischen Saponinreaktionen hingewiesen und zum exakten Nachweis von Saponin in der Pflanze die Methode der Blutgelatine beschrieben (Fischer [1]). Die damals angegebene Methode wurde nun in zweifacher Richtung wesentlich ausgebaut. Einerseits wurde der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Hämolyse genau berücksichtigt, anderseits die Entgiftbarkeit der Saponine durch Cholesterin mit herangezogen. Durch diese beiden Faktoren wird eine vollkommene Eindeutigkeit des Nachweises gewährleistet.

I. Methodik.

Die Herstellung der Gelatine erfolgt in der Weise, wie sie schon gelegentlich einer Mitteilung über den Nachweis von Solanin in der Kartoffel beschrieben wurde (Fischer und Thiele [2]). Gute Gelatine, am besten Marke „Gold“, löst man zu 6—9% in einer $m/30$ Phosphatpufferlösung, die 0.7% Kochsalz enthält, unter Erwärmen auf. Man gibt sodann bei einer Temperatur von 35° C pro 100 g Flüssigkeit ca. 2 g frisches Hühnereiweiß hinzu (oder die entsprechende Menge albumen ovi siccum, gelöst in Wasser), kocht zirka eine halbe Stunde und filtriert heiß durch Watte.

Wird kein Wert auf eine vollkommen klare Gelatine gelegt, so wird nicht mit Eiweiß versetzt, sondern nach dem Sterilisieren der Gelatinelösung die noch heiß mit Watte verschlossenen Eproutetten scharf zentrifugiert, so daß sich die beim Kochen und Sterilisieren ausgeschiedenen Flocken am Boden ansammeln. Der übrige Teil der Flüssigkeit ist dann meistens klar. Beim Verbrauch der Gelatine wird dann nur der jeweils oberste Teil der Eproutette erwärmt und die flüssige Gelatine abgegossen, so daß der unten sitzende Niederschlag nicht in der Flüssigkeit verteilt wird. Die letzten 2 cm³

Gelatine sind dann meist unbrauchbar. Diese Art der Zubereitung hat den Vorteil, daß die Gelatine, weil sie weniger erhitzt wurde, rascher erstarrt als die mit Eiweiß geklärte. Es bereitet aber das Auffüllen der durch langes Aufheben eingetrockneten Gelatine mit Wasser (siehe weiter unten) Schwierigkeiten, da der Bodensatz wieder in der Flüssigkeit verteilt wird. Daher eignet sich diese Art der Bereitung mehr für Gelatine, die bald verwendet wird, während sich für Gelatine, die länger aufbewahrt wird, die Klärung mit Eiweiß als günstiger erweist. Das Eintrocknen der Gelatine, bedingt durch Verdunstung des Wassers, kann durch Aufheben in feuchter Kammer verhindert werden.

Zur Herstellung der Pufferlösungen verwendet man entweder primäres Kaliumphosphat und sekundäres Natriumphosphat (Sørensen) oder Mischungen von Phosphorsäure, primärem, sekundärem und tertiärem Natriumphosphat (Jarisch [3]). Durch entsprechende Mischung dieser Lösungen lassen sich alle gewünschten Wasserstoffionenkonzentrationen herstellen. Es hat sich hierbei als notwendig erwiesen, vier verschiedene Wasserstoffionenkonzentrationen zu verwenden, u. zw. eine saure, eine fast neutrale und zwei im alkalischen Bereich. Bei der Wahl der beiden Extreme ist darauf zu achten, daß dieselben den Punkten der Laugen- bzw. der Säurehämolysen sich nicht zu stark nähern. Die von mir hergestellten Gelatinen besaßen eine $p_H = 6.1, 7.4, 8.4$ und 10.0 . Meist wird $p_H = 7.4$ verwendet. Der Grund der Verwendung von vier Puffern wird später erwähnt. Bekanntlich reagiert jede Gelatine etwas sauer und vermehrt daher, in Lösung gebracht, die Azidität der Pufferlösung. Es empfiehlt sich daher, die Pufferlösungen von vornherein alkalischer herzustellen, als sie zum Schluß sein müssen. Es wird dann die mit Eiweiß geklärte Gelatinelösung durch Zugabe von Säure oder Lauge genau auf die gewünschte Wasserstoffionenkonzentration eingestellt und z. B. mit dem Folienkolorimeter nach Wulff kontrolliert. Bei Serienversuchen ist es angezeigt, die so eingestellte Gelatine in Eproutetten zu füllen, mit Watte zu verschließen und durch Sterilisation im strömenden Wasserdampf (etwa 20 Minuten) haltbar zu machen. Durch unnötig langes Erhitzen wird die Erstarrungsfähigkeit der Gelatine vermindert. Ein durch zu langes Aufheben der sterilisierten Eproutetten bedingtes Eintrocknen der Gelatine ist belanglos, man muß eben mit destilliertem Wasser (nicht mit Puffer!) auf das ursprüngliche Volumen auffüllen. Bezüglich der Gelatinekonzentration wäre noch zu erwähnen, daß es vorteilhaft ist, im Sommer eine etwas höhere (ca. 9%), im Winter eine etwas niedrigere (ca. 6%) Konzentration zu verwenden, um jeweils die gleiche Konsistenz zu erreichen. Es hat sich auch gezeigt, daß es meist vorteilhaft ist, für den Puffer $p_H = 10.0$ mehr Gelatine zu verwenden, da diese Gelatinelösung meist schwerer erstarrt, u. zw. 11% bzw. 8%.

Zum Versuch werden 3—4 cm^3 Gelatine bei 35° verflüssigt, 2—4 Tropfen defibriniertes Rinderblut zugesetzt, vermischt und die Eprouvette in kaltes Wasser gestellt. Man kann auch gewaschene Blutkörperchen verwenden (etwas größere Empfindlichkeit) oder andere Blutarten, um eventuell ein Blut zu finden, das gegenüber dem betreffenden Saponin besonders empfindlich ist.

Die Haltbarkeit des Blutes kann, was für die Praxis von Wichtigkeit ist, dadurch erhöht werden, daß man dasselbe in sterilisierten Gefäßen auffängt und aufhebt und die nötige Blutmenge mit einer sterilen Pipette entnimmt; das Blut bleibt dann zirka eine Woche auch ohne Eisschrank verwendbar. Das sterile Arbeiten ist entbehrlich, wenn man das Blut mit einem Konservierungsmittel, wie Coffein natr. benz. (3%) (Hering [4]), versetzt.

Von der zu untersuchenden Pflanze oder Droge wird ein Schnitt oder Battstück auf einen Objektträger gelegt und je nach Größe mit 1—2 Tropfen halb erstarrter Blutgelatine bedeckt, ein Deckglas aufgesetzt, so daß die Blutgelatine den Schnitt möglichst gleichmäßig umgibt. Sodann wird der Objektträger sofort auf eine Kühlplatte gebracht, um die Gelatine schneller zum Erstarren zu bringen. Die Kühlplatte besteht aus einer von Leitungswasser durchflossenen, flachen Blechtrommel.

Man kann auch auf ein Deckglas einen Tropfen flüssige Gelatine bringen, das Deckglas umkehren und es mit dem hängenden Tropfen derart auf den auf dem Objektträger befindlichen Schnitt legen, daß derselbe ganz von der Gelatine umgeben ist. Entsprechend der Dicke des Schnittes muß natürlich eine größere oder kleinere Menge Gelatine aufgebracht werden, wenn der Schnitt, was unbedingt erforderlich ist, von allen Seiten mit Gelatine umgeben sein soll. Um nun die Erstarrung zu beschleunigen, wird der Objektträger sofort auf die Kühlplatte gebracht; oder man nimmt besser die ganze Manipulation auf der Kühlplatte vor.

Bei Anwesenheit von Saponin entsteht sofort oder nach einigen Minuten, manchmal erst nach Stunden, um das in der Blutgelatine befindliche Objekt ein durchsichtiger Hof, eine blutkörperchenfreie Zone, hervorgebracht durch das aus den Zellen herausgelöste und in die Gelatine diffundierende Saponin, welches auf seinem Wege alle erreichbaren in der Gelatine eingeschlossenen Blutkörperchen auflöst. Diesen hämolytischen Hof kann man mit freiem Auge und mit der Lupe beobachten, in manchen Fällen muß das Mikroskop verwendet werden. Bezüglich der zur Untersuchung verfertigten Schnitte muß noch folgendes berücksichtigt werden:

Die Schnitte müssen in erster Linie überall möglichst gleich dick sein und müssen zwecks Lokalisationsbestimmung so geführt sein, daß die zu untersuchenden Gewebeteile direkt

mit der Blutgelatine in Berührung kommen. Z. B. wird ein Wurzel- oder Stengelquerschnitt halbiert, um so etwaige Unterschiede zwischen Rinde und Holz zu erkennen. Manchmal ist es nötig, einzelne Gewebe herauszupräparieren, wobei vorsichtig gearbeitet werden muß, um nicht saponinhaltigen Zellsaft mit saponinfreiem Gewebe in Berührung zu bringen und so Saponin an unrichtiger Stelle anzuzeigen. Besonders gilt dies beim Schneiden frischer Pflanzen. Bei Lokalisationsbestimmungen saponinreicher Drogen ist es vorteilhaft, den Schnitt mit bereits erstarrter Gelatine in Berührung zu bringen. Man klebt auf ein Deckglas ein erbsengroßes Stück Gelatine, bringt es auf den am Objektträger befindlichen Schnitt und bewirkt durch leichten Druck auf das Deckglas, daß die Gelatine den Schnitt lückenlos umgibt, und kühlt sofort. Bei hohem Saponingehalt wäre es nämlich möglich, daß durch die noch etwas flüssige Gelatine Saponin verschleppt wird. Eine Verzögerung der Hämolysewirkung kann auch durch Erhöhung der Gelatinekonzentration und des Blutzusatzes bewirkt werden.

Drogen oder getrocknete Pflanzen (Herbarexemplare) werden für gewöhnlich trocken geschnitten. Wenn nötig, darf man sie vorher auch kurze Zeit (1–2 Stunden) in Wasser aufweichen, aber immer in ganzen Stücken, um ein Auslaugen des Saponins zu verhindern. Danach entfernt man das überschüssige Wasser mit Filterpapier (Hypotoniehämolyse) oder wässert von vornherein in physiologischer Kochsalzlösung.

Gemeinsam mit Johannes Thiele:

II. Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration.

Wie schon oben erwähnt, wurden bei der Herstellung der Gelatine vier verschiedene Puffer verwendet. Will man nämlich eine Pflanze auf Anwesenheit von Saponin untersuchen, so ist es durchaus nicht gleichgültig, bei welcher Wasserstoffionenkonzentration und mit welchem Puffer man arbeitet. Mit einer Gelatine $p_H = 6.1$ wird man z. B. das Solanin in der Kartoffel nicht nachweisen können (Fischer und Thiele [2]). Hingegen kann man bei $p_H = 10.0$ nach kurzer Zeit Hämolyse feststellen. Es ergibt sich daher die Regel, jede Pflanze gleichzeitig mit allen vier Puffern zu untersuchen, um so das Wirkungsoptimum des betreffenden Saponins festzustellen.

In dem am stärksten wirkenden Puffer kann dann die weitere Untersuchung durchgeführt werden, wobei allerdings zu beachten ist, daß für Lokalisationsbestimmungen meist eine schwache Hämolysewirkung am günstigsten ist.

Es übt also die Wasserstoffionenkonzentration eine starke Wirkung auf die Saponinhämolyse aus. Darüber haben L. Kofler und Z. Lázár [5] berichtet. Sie stellen von den Saponinen zwei Typen auf:

Typus I mit schwächerer Hämolysewirkung zwischen $p_H = 7.4$ und $p_H = 8.4$ und beiderseitigem Anstieg der Wirkung nach der sauren und alkalischen Seite.

Typus II mit sehr geringer Hämolysewirkung bei $p_H = 10.0$ unmittelbar vor beginnender Laugenhämolyse und sehr raschem Anstieg nach der sauren Seite. Die meisten bekannten Saponine lassen sich nach diesen Typen einteilen. Das Solanin jedoch, das von vielen zu den Saponinen gezählt wird, verhält sich gerade entgegengesetzt wie Typus II: geringe Hämolyse bei $p_H = 6.1$, äußerst starke bei $p_H = 10.0$. Man kann also für das Solanin einen dritten Typus annehmen (Fischer und Thiele [4]). Bei Bestimmung des Typus wird mit reinen Substanzen gearbeitet und die Hämolyse in vitro angesetzt.

Mit Hilfe der Blutgelatine kann aber der Typus des Saponins erschlossen werden ohne Darstellung des Saponins und unter Verwendung geringster Pflanzenmengen. Man legt hierbei vier Schnitte der zu untersuchenden Pflanze zu gleicher Zeit in die vier verschiedenen Puffer. Die Schnitte müssen natürlich alle gleich dick sein und von gleichem Pflanzengewebe stammen. Man beobachtet dann die Zeit, die verstreicht, bis sich ein gerade sichtbarer Hof zeigt. Aus dem Vergleich der erhaltenen Zeiten kann auf die Stärke der Hämolysewirkung in den einzelnen Puffern und auf den Saponingehalt geschlossen werden.

Unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse der Saponine zeigt sich nun eine weitgehende Übereinstimmung zwischen dem Hämolyseversuch in vitro und dem Versuch in Blutgelatine. Es ist also hiemit die Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften eines Saponins vorherzusagen nur aus einem kleinen Stückchen Pflanze. Um aber zu beweisen, daß die Vorhersage auch wirklich stimmt, wurden einige Saponinpflanzen, aus denen bereits das Saponin rein gewonnen wurde, in der Blutgelatine unter Anwendung aller vier Puffer untersucht und das Ergebnis mit dem Verlauf der Hämolyse in vitro verglichen.

Radix Saponariae zeigt bei $p_H = 7.4$ und 8.4 schwache, bei $p_H = 10.0$ und besonders bei 6.1 stärkere Hämolyse. Dieses Verhalten entspricht genau dem Typus I, welchen das Saponaria-Saponin auch wirklich aufweist.

Enthält die Droge aber viel Saponin, so kann beim Typus I der Fall eintreten, daß die Intensität der Hämolyse in allen drei Puffern gleich ist. Es wird dadurch die Unterscheidungsmöglichkeit vom Typus II nicht gehindert, weil dieser Typus auch beim Vorhandensein von viel Saponin einen deutlichen Unterschied zwischen saurer und alkalischer Reaktion ($p_H = 6.1$ und $p_H = 10.0$) erkennen läßt.

Bei den Spinatblättern ist ein jähes Absinken der Hämolysewirkung von $p_H = 6.1$ — 8.1 bemerkbar. Im Puffer $p_H = 10.0$ ist überhaupt keine Hämolyse sichtbar. Das Saponin entspricht

daher dem Typus II, ebenso wie das aus den Spinatblättern rein dargestellte Saponin. Gleich verhält sich *Radix Senegae* und das Senegin.

Die beiden obengenannten Saponine stellen neutrale, d. h. in saurem und alkalischem Medium leicht lösliche Saponine dar. Es spielt daher die Löslichkeit des Saponins bei der Beurteilung der Hämolyseintensität keine Rolle. Die folgenden Saponine stellen saure dar, die also nur in alkalischem Medium löslich sind. Es wird daher die Wirkungsäußerung in der Blutgelatine stark beeinflusst.

Das Blatt von *Primula veris* zeigt ein langsames Ansteigen der Hämolysewirkung von saurer zu alkalischer Reaktion. Dies ist nicht zu verwechseln mit dem später zu erwähnenden Solanin, das ein sprunghaftes Wachsen der Hämolyse bei sinkender Wasserstoffionenkonzentration erkennen läßt. In vitro dagegen folgt das Saponin, die Primulasäure, dem Typus I. Das von der Regel abweichende Verhalten in der Blutgelatine läßt sich folgendermaßen erklären: In saurem Medium ist die Löslichkeit sehr gering. Es wird daher trotz hohem hämolytischem Index in der Blutgelatine nur ein kleiner Ausschlag erzielt. Im alkalischen Bereich hingegen addieren sich die gute Löslichkeit und Stärke der Hämolysewirkung, so daß der Effekt in der Gelatine merklich erhöht erscheint.

Beim Blatt von *Hedera helix* beobachtet man in der Blutgelatine ein ausgesprochenes Maximum in der Nähe von $p_H = 7.4-8.4$, ein rasches Abfallen gegen 6.1 und ein langsames Abfallen der Hämolysewirkung gegen 10.0. Der hämolytische Index in vitro hingegen fällt von $p_H = 6.1$ (1 : 1,500.000) steil ab gegen $p_H = 10.0$ (1 : 20.000), entspricht also genau dem Typus II. Das merkwürdige Verhalten des Saponins im Schnitt hängt mit der Schwerlöslichkeit desselben zusammen. Beim Ansetzen der Hämolyse in vitro wurde das Hederin in einigen Tropfen Alkohol gelöst und dann erst die wässrige Flüssigkeit zugegeben. Dadurch wurde das Hederin in Lösung gehalten. Im Puffer $p_H = 6.1$ kann sich der sehr hohe Index in vitro wegen der Unlöslichkeit des Saponins in saurer Flüssigkeit nicht entsprechend auswirken. Die Hämolyse ist daher sehr gering. Die Reaktion von $p_H = 7.4$ reicht schon aus, um das Saponin aus der Zelle zu lösen, und es wird in der Blutgelatine eine sehr starke Hämolyse erzielt, obwohl der Index in vitro nur noch 270.000 beträgt. Das langsame Absinken der Hämolyse-Intensität nach $p_H = 10.0$ ist leicht erklärlich, da trotz der leichten Löslichkeit des Saponins der hämolytische Index schließlich nur mehr noch 1 : 20.000 beträgt. Die Löslichkeit des Saponins der *Hedera* in Alkalien ist bedingt durch die Bildung eines löslichen Salzes.

Dasselbe Verhalten wie das Hederin zeigen auch noch andere Saponine, z. B. das Saponin der Futterrübe und das *Sapindus*-Saponin.

Wie vorstehende Ausführungen zeigen, ist es also möglich, mit Hilfe der Blutgelatine den Typus sowohl von sauren als auch von neutralen Saponinen einwandfrei zu bestimmen.

Es erübrigt sich nur noch, auf das Solanin hinzuweisen, das unter den Saponinen eine Sonderstellung einnimmt. Solaninhaltige Pflanzenteile lassen nämlich in der Blutgelatine ein starkes und unvermitteltes Ansteigen der Hämolysewirkung von saurer zu alkalischer Reaktion erkennen (R. Fischer und J. Thiele [2]). Dasselbe Verhalten zeigt die Hämolyseprobe in vitro (R. Fischer [6]). Der hämolytische Index, der bei $p_H = 5.6$ ungefähr 100 beträgt, erreicht bei $p_H = 10.0$ einen Wert von zirka 266.000. Man kann daher bei Untersuchung solaninhaltiger Pflanzen meist nur bei $p_H = 10.0$ und 8.4 deutliche Hämolyse beobachten, in den beiden anderen Puffern sinkt die Hämolysewirkung unter die Erfassungsgrenze. Nur große Solaninmengen, wie sie z. B. in den Kartoffelschöblingen vorkommen, vermögen auch in $p_H = 7.4$ und 6.1 eine Wirkung zu äußern, wobei im Puffer 10.0 Hämolyse sofort erscheint und der Hof enorm groß wird. Es läßt sich also das Solanin mit Leichtigkeit von den eigentlichen Saponinen unterscheiden, wenn bei der Untersuchung alle vier Puffer verwendet werden.

Ergänzend sei noch kurz auf das Verhalten der Saponine in der Pflanzenzelle hingewiesen. Die Hämolysewirkung eines in Blutgelatine befindlichen Gewebestückes wird nämlich nicht durch das Saponin der gesamten Zellen dieses Stückes hervorgerufen, sondern nur von den am Rand gelegenen eröffneten Zellen. Wie durch Wässerungsversuche festgestellt wurde, dialysiert das Saponin nur schwer durch die intakte Zellwand (Fischer [1]).

III. Entgiftung durch Cholesterin.

Im vorhergehenden Abschnitte wurde bei der Auswertung des Ergebnisses immer von der beobachteten Hämolyse auf die Anwesenheit des Saponins geschlossen. Es gibt aber im Pflanzenreich einzelne Stoffe, die keine Saponine sind, aber dennoch rote Blutkörperchen aufzulösen vermögen, z. B. die Agarizinsäure, manche Amine aus einzelnen Pilzen, ätherische Öle u. a. m. Die Hämolysewirkung der genannten Stoffe ist allerdings im Verhältnis zu der der Saponine sehr gering. Obwohl das Vorkommen dieser Stoffe genugsam bekannt ist, besteht doch die Möglichkeit einer Verwechslung mit den Saponinen. Es wurde zwar manchenorts diese Schwierigkeit allzu stark hervorgehoben und die Möglichkeit des Schlusses Hämolyse-Saponin von vornherein negiert. Wie es sich aber aus den folgenden Untersuchungen ergeben hat, ist bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln dieser Schluß vollkommen gerechtfertigt.

Um daher den Nachweis des Saponins ganz eindeutig zu gestalten, benutzte ich die bekannte Tatsache, daß die Hämolysewirkung von Saponinen durch Behandlung mit Cholesterin wieder aufgehoben wird. Es bildet sich ein hämolytisch unwirksames Saponin-Cholesterid. Da aber das Saponin durch die Bildung dieser Verbindung nicht verloren geht, sondern als unlöslicher Komplex bestehen bleibt, ist die Möglichkeit gegeben, diese Verbindung durch geeignete Behandlung zu sprengen und das Saponin wieder auf die Blutkörperchen einwirken zu lassen. Dadurch wurde bewiesen, daß das Verschwinden der Hämolyse nach Cholesterinbehandlung nicht auf einem Herauslösen des Saponins beruhte, sondern auf einer Bindung desselben. Das Wichtigste dabei ist aber, daß die Fähigkeit der Cholesterinbildung eben eine typische Eigenschaft der Saponine darstellt.

Auf Grund dieser beleuchteten Eigenschaften der Saponine wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das einen vollkommen eindeutigen Nachweis des Saponins in der Pflanze, d. h. in wenigen Schnitten gewährleistet. Der Arbeitsgang ist hiebei folgender:

Schnitte durch pflanzliche Objekte werden in einer Lösung von Cholesterin in Äther, Alkohol oder in einer Mischung dieser gekocht, danach mit Äther gewaschen, dieser durch leichtes Erwärmen verjagt und in Blutgelatine eingelegt. Durch diese Behandlung würde vorhandenes Saponin in der Pflanzenzelle in hämolytisch unwirksames Saponincholesterid umgewandelt werden. Der Schnitt dürfte also in der Gelatine nicht mehr wirken, wenn die vorher beobachtete Hämolyse wirklich von Saponin herrührte, denn dieses müßte durch Cholesterin entgiftet worden sein. Gegen diese Art der Beweisführung könnte nur noch geltend gemacht werden, daß das Lösungsmittel des Cholesterins den hämolytisch wirkenden Stoff aus dem Schnitt herausgelöst und so eine Entgiftung vorgetäuscht hätte. Man kann aber die Eindeutigkeit des Nachweises noch erhöhen, indem man das Vorhandensein des Saponins als Saponincholesterid in der Pflanzenzelle beweist. Es läßt sich nämlich durch Behandeln des Schnittes mit Xylol in der Hitze das in der Zelle gebildete Cholesterid spalten. Das wieder frei werdende Cholesterin löst sich im Xylol und das Saponin bleibt in der Zelle zurück. Der hernach in Blutgelatine eingelegte Schnitt muß daher, falls es sich um Saponin handelt, wieder Hämolyse zeigen. Durch diesen Arbeitsgang wurde also bewiesen, daß in der untersuchten Pflanze eine hämolytisch wirksame, durch Cholesterin entgiftbare Substanz vorhanden war, deren Cholesterid mit Xylol spaltbar ist. Da nach den bisherigen Kenntnissen unter den Pflanzenstoffen nur Saponine solche Eigenschaften besitzen, ist die Eindeutigkeit des Nachweises eine vollkommene.

Besteht endlich Verdacht auf einen ätherlöslichen, hämo

lytisch wirkenden Stoff in der Pflanze, wird der Schnitt bereits vor der Cholesterinbehandlung mit Äther extrahiert. Diese Möglichkeit ist z. B. bei den ätherische Öle enthaltenden Pflanzen gegeben. Es wurden zwar schon einige solche in Blutgelatine geprüft, ohne daß aber eine Hämolyse beobachtet werden konnte.

Um nun eine genaue Vorschrift für die Entgiftung eines saponinhaltigen Pflanzenschnittes zu geben, wurde eine größere Anzahl von Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln angestellt, welche zur Auflösung des Cholesterins dienen.

Als bestes Lösungsmittel erwies sich eine Mischung von gleichen Teilen Äther und absolutem Alkohol, die für die meisten Fälle als ausreichend gefunden wurde. Zum Versuch wird diese Mischung mit Cholesterin in der Hitze gesättigt und darin einige Schnitte der zu untersuchenden Pflanze gekocht. Die Kochdauer beträgt etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden, je nach der Größe des vorher beobachteten hämolytischen Hofes; die zum Entgiften verwendete Flüssigkeitsmenge darf keinesfalls zu groß gewählt werden, da sonst merkliche Mengen Saponin gelöst werden könnten. Für ca. 10–15 mittelgroße Schnitte genügen 3 cm^3 Flüssigkeit, die am besten in eine Eprouvette mit aufgesetztem kleinem Kühler gebracht wird. Die zu entgiftenden Schnitte müssen jedenfalls von der Flüssigkeit bedeckt sein. Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden unter anderen folgende Pflanzen entgiftet:

Primula obconica, *Silene inflata*, *Silene nutans*, *Sarsaparilla* (Honduras und Veracruz), *Convallaria maialis*, Senegawurzel, *Soldanella alpina*, *Verbascum phlomoides*, *Digitalis purpurea*, *Digitalis lanata*, *Solanum tuberosum*, *Solanum nigrum*, *Sambucus nigra*.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei Pflanzen mit sehr hohem Saponingehalt die Kochdauer auf etwa zwei Stunden ausgedehnt werden muß, um eine Entgiftung zu erzielen. Um in diesem Falle Zeit zu sparen, ist es angezeigt, als Lösungsmittel für das Cholesterin 90% Alkohol zu verwenden, wobei zur Entgiftung eine Kochdauer von nur 40–75 Minuten nötig ist. Bei dieser Art der Behandlung geht natürlich ein Teil des Saponins im Alkohol in Lösung und kann dadurch beim nachfolgenden Kochen mit Xylol nicht mehr regeneriert werden. Es bleibt aber trotzdem noch genügend Saponin übrig, das gebunden wird und nach der Xylolbehandlung wieder Hämolyse hervorruft. Auf diese Weise wurden folgende Pflanzen entgiftet: *Hedera helix*, *Saponaria officinalis*, *Primula officinalis*-Wurzel, *Aesculus hippocastanum*, *Sapindus*-Nüsse. Daß bei den genannten Pflanzen die Entgiftung mit Schwierigkeiten verbunden ist, läßt sich zum Teil auch dadurch erklären, daß die enthaltenen Saponine selbst in vitro mit Cholesterin keine Fällung geben. Daß sie aber doch Verbindungen eingehen, die

allerdings stark dissoziiert und teilweise schon durch Äther sprengbar sind, ist einerseits durch die Entgiftbarkeit in Pflanzenschnitten, anderseits durch das Verhalten beim kapillaranalytischen Nachweis bewiesen (siehe Kofler, Fischer, Newesely [7]). Bei dieser Methode basiert nämlich der Nachweis auf der Bildung einer Verbindung des Saponins mit dem Cholesterin. Die Bindung der einzelnen Saponine an Sterine *in vitro* und im Kapillarstreifen wurde eingehend von Kofler und Raum [8] untersucht.

Die Feststellung, daß die genannten Saponine sich im Schnitt entgiften lassen (wenn auch mit Verlusten), steht scheinbar im Widerspruch mit der Tatsache, daß diese *in vitro* mit Cholesterin nicht fallen. Es wird vermutlich durch Behandeln des im Schnitt vorhandenen Saponins mit gesättigter Cholesterinlösung (Alkohol oder Ätheralkohol) die Dissoziation des Saponincholesterides in den genannten Lösungsmitteln zurückgedrängt und doch gewisse Mengen Cholesterid gebildet, das nach seiner Spaltung die Anwesenheit von Saponin erkennen läßt.

Bei Pflanzen mit sehr geringem Saponingehalt hat es sich als zweckmäßig erwiesen, statt Ätheralkohol Äther allein als Lösungsmittel für das Cholesterin zu verwenden. So z. B. Samen *Myristicae*, *Herba Absinthii*, *Herba Violae*, *Herba Thymi*, *Cortex Guajaci*, *Folia Theae*, schwach wirksame *Digitalis* und *Sarsaparilla*-Drogen. Die Kochdauer beträgt ca. 30 Minuten. Die Verwendung von Äther garantiert die Unlöslichkeit des Saponins und wäre an sich das beste Lösungsmittel für Cholesterin. Es ist jedoch bei etwas höherem Saponingehalt eine derart lange Kochdauer nötig, so daß es zweckmäßig erscheint, Äther-Cholesterin nur für ganz schwache Saponinpflanzen zu verwenden. Auch Azeton kann als Lösungsmittel dienen, nur muß man beachten, daß manche Saponine darin löslich sind, z. B. das *Hederin* und das Saponin aus *Soldanella alpina*.

Außer mit Cholesterin geben aber viele Saponine auch mit anderen Alkoholen wie Oktylalkohol und Anethol sowie mit Phenol Fällungen bzw. Verbindungen. Es wurde daher Anethol zu 25% in Alkohol gelöst und darin die Schnitte gekocht. Weitere Versuche in dieser Richtung ergaben die Unbrauchbarkeit des Anethols zur exakten Entgiftung, wiewohl eine gewisse Bindungsfähigkeit mit Saponinen festgestellt werden konnte.

Die nach der angegebenen Vorschrift behandelten Schnitte werden mit einer Federfahne aus der Cholesterinlösung geholt, ganz kurz in Äther gewaschen und nach Vertreiben desselben in Blutgelatine gelegt. Einer Federfahne bedient man sich, um das durch das Kochen brüchig gewordene Objekt intakt unter die Blutgelatine zu bringen. Es hat sich nämlich besonders bei saponinreichen Pflanzen gezeigt, daß ein bereits entgifteter

Schnitt, von dem durch unvorsichtiges Anfassen mit der Pinzette ein Stückchen abgerissen war, nur eben an der Bruchstelle Hämolyse gab. Als Erklärung dieser Erscheinung kann folgendes angegeben werden: Durch das Behandeln mit Cholesterin wurde nicht das ganze im Schnitt vorhandene Saponin quantitativ in das Cholesterid umgewandelt. Vermutlich bildet sich über die in der Zelle vorhandenen Saponinklumpen nur ein feiner Überzug von Cholesterid, in seinem Innern hingegen findet sich noch unverändertes Saponin. In der Blutgelatine wirkt ein derartiger Saponinklumpen mit einem Überzug aus Cholesterid natürlich nicht. Wird aber durch unvorsichtige Behandlung des Schnittes eine Bruchstelle erzeugt, somit neue Zellen angerissen und Saponinschollen zerrieben, zerreißt der Cholesteridüberzug und ungebundenes Saponin liegt zutage und kann in der Blutgelatine wirken. Es ist deshalb eine vorsichtige Behandlung des Schnittes mit der Federfahne geboten. Durch Kochen mit 90% Alkohol-Cholesterin ist zwar meist eine durchgreifende Entgiftung möglich, es geht aber mit dem Alkohol Saponin in Lösung. Es bleibt daher diese Art der Entgiftung, wie wir oben gesehen haben, nur für die Pflanzen, welche sehr viel Saponin enthalten, übrig.

Bezüglich des Waschens der Schnitte in Äther (nach der Cholesterinbehandlung) muß noch erwähnt werden, daß es nicht zweckmäßig ist, die Schnitte lange in Äther liegen zu lassen. Es gibt nämlich Saponincholesteride, die durch längere Behandlung mit Äther schon in der Kälte teilweise gespalten werden. Es würden also die zu lange in Äther gelegenen Schnitte trotz Cholesterinbehandlung wieder Hämolyse zeigen und so zu Irrtümern Anlaß geben, da eben ein Teil des Saponins freigemacht ist. Der Zweck der Ätherbehandlung ist lediglich die Befreiung des Schnittes vom überschüssigen Cholesterin.

Nachdem man sich also überzeugt hat, daß der in Blutgelatine gebrachte Schnitt hämolytisch unwirksam ist (wobei man ihn vorsichtshalber etwas länger liegen läßt, als vorher zur Erkennung der Hämolyse gerade nötig war), wird an parallel behandelten Schnitten die Sprengung des Cholesterids versucht. Die Schnitte werden 1—2 Stunden mit Xylol gekocht, wobei die verwendete Flüssigkeitsmenge möglichst klein gehalten wird. Am besten benutzt man eine Epruvette mit einem ca. 30 cm langen Steigrohr und füllt so viel Xylol ein, daß die Objekte gerade davon bedeckt sind. Die Flüssigkeit braucht nicht lebhaft zu kochen, es genügt, wenn fortwährend kleine Bläschen aufsteigen. Nach beendigter Spaltung müssen die Schnitte mit Äther gewaschen werden, damit kein Xylol, das eventuell hämolytisch wirken könnte, darin zurückbleibt, dann der Äther vertrieben und dieselben mit Blutgelatine behandelt werden.

Ein positiver Ausfall ist für Saponin beweisend. Man kann aber öfters beobachten, daß die Hämolyse erst später eintritt als vorher beim unbehandelten Schnitt (also vor der Cholesterin-Xylolbehandlung). Es ist daher gerade hier nötig, die Beobachtungsdauer auf längere Zeit auszudehnen; hiezu empfiehlt sich die Verwendung der schon oben erwähnten Kühlplatte in Verbindung mit einer feuchten Kammer. Es wird einfach eine Glasglocke mit eingefettetem Rand auf die Kühlplatte gebracht, auf der sich die Objektträger samt einer Schale Wasser befinden. Diese Vorrichtung hat sich auch bei der Untersuchung von Pflanzen mit sehr geringem Saponin-gehalt gut bewährt, da auf diese Weise ein Eintrocknen der Gelatine und das damit verbundene Verderben der Blutkörperchen vermieden wird.

Daß nach der Xylolspaltung die Schnitte in der Blutgelatine länger beobachtet werden müssen, hat darin seinen Grund, daß die Hämolyse oft verspätet aufzutreten beginnt, der Hof jedoch schließlich nahezu die gleiche Größe zeigt wie vorher. Durch die vorausgegangene Behandlung wird dem Schnitt nämlich jede Feuchtigkeit entzogen, besonders dann, wenn vorher mit frischen Schnitten gearbeitet wurde. Es scheint also der Feuchtigkeitsgehalt des Objektes von großem Einfluß auf die Schnelligkeit des Hämolysebeginnes zu sein. Durch Vergleich getrockneter und frischer Schnitte wurde dann auch wirklich festgestellt, daß frische Schnitte meist rascher Hämolyse hervorriefen als trockene.

Es ist auch klar, daß das im Zellsaft gelöste Saponin viel rascher in die Gelatine hineindiffundieren kann; die trockenen Saponinklumpen müssen erst in der Gelatine gelöst werden. Waren jedoch die trockenen Objekte eine gewisse Zeit in der Gelatine gelegen, hatte sich der hämolytische Hof meist zu derselben Größe entwickelt wie vorher beim frischen Schnitt. Bei gleicher vorhandener Saponinmenge muß die Größe des schließlich erreichten Hofes gleich sein. Die Zeit, die seine Ausbildung erfordert, variiert also bei frischen und trockenen Objekten. Auf diese Tatsache werde ich noch später bei Besprechung der Serienuntersuchung zurückkommen. Hier bei der Untersuchung xylolbehandelter Schnitte muß für die geringere Hämolysewirkung auch ein gewisser Verlust von Saponin, der oft nicht zu vermeiden ist, verantwortlich gemacht werden. Die Saponine sind zwar in Äther, Ätheralkohol und in Xylol praktisch unlöslich. Die Menge des in einem Schnitt vorhandenen Saponins ist aber im Verhältnis zur Flüssigkeit eine derart geringe, daß selbst eine spurenweise Löslichkeit sich merklich auswirken kann. Es sei daher an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß man mit möglichst geringen Flüssigkeitsmengen arbeiten muß.

Daß die hier gegebene Vorschrift bei der Untersuchung von Pflanzen auf Saponin wirklich nötig ist, um zu einem

sicheren Resultat zu kommen und sich vor Verwechslungen mit anderen hämolytisch wirkenden Inhaltsstoffen zu schützen, zeigen folgende Beispiele:

Eine Anzahl von eßbaren und Giftpilzen wurden in Blutgelatine untersucht und einige davon als hämolytisch wirksam befunden. Dieselben ließen sich zwar mit Cholesterin entgiften, die Xylolsprengung hingegen ergab ein negatives Resultat. Die Hämolysewirkung war verschwunden. Es handelt sich also in diesem Falle nicht um Saponin, sondern vielleicht um andere hämolytisch wirkende Stoffe.

Ein zweites Beispiel liefert Lärchenschwamm, der die hämolytisch wirkende Agarizinsäure enthält. Die Hämolyse äußert sich infolge der Löslichkeit der Agarizinsäure in Alkalien nur im alkalischen Puffer. Die Entgiftung konnte nach der hier angegebenen Vorschrift nicht durchgeführt werden. Selbst nach dreistündigem Kochen mit 90% Alkoholcholesterin war immer noch Hämolyse sichtbar, daher keine Entgiftung eingetreten. Wie oben angegeben, sind aber bei den Saponinen im höchsten Falle dafür zwei Stunden nötig. Erst durch sechs- bis achtstündiges Kochen mit 90% Alkoholcholesterin konnte bei *Agaricum* ein Verschwinden der Hämolyse beobachtet werden, die nach Behandeln mit Xylol zu einem geringen Teile wiederkehrte.

IV. Anwendung der beschriebenen Methode.

Ist man vor die Aufgabe gestellt, eine ganze Pflanzenfamilie zu untersuchen, so muß man, um die zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Untersuchungen miteinander vergleichen zu können, die beobachtete Hämolyse von zwei Gesichtspunkten aus werten:

Erstens stellt man die Zeit fest, die vom Einlegen des Schnittes in Blutgelatine bis zum Erscheinen der ersten Hämolyse Spuren verstreicht. Diese Zeit ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Zweitens wertet man die Größe des hämolytischen Hofes eine bestimmte Zeit nach dem ersten Auftreten der Hämolyse und bezeichnet je nach seiner Größe die Hämolyse als sehr schwach, mittelstark, stark, sehr stark. Als Zeitintervall wurde bei stark wirkenden Drogen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde, bei schwach wirkenden 1—2 Stunden angenommen. Beim Vergleich von Schnitten, die von verschiedenen Pflanzen stammen, ist allerdings der Schluß von der Stärke der Hämolysewirkung auf die Menge des Saponins nur dann berechtigt, wenn es sich um Saponine von gleicher Hämolysewirkung handelt. Un-erläßlich ist diese Art der Betrachtung, wenn man frische und trockene Pflanzen oder zu verschiedenen Zeiten angestellte Untersuchungen miteinander vergleichen will. Nach diesen Gesichtspunkten wurde eine Anzahl von Karyophyllazeen

untersucht. Bei den behandelten Pflanzen handelt es sich zum Großteil um alte Herbarexemplare, von welchen oft nur kleinste Bruchstücke erhältlich waren, die anderen selbstgesammelten hatten ein Alter von zirka einem Jahr¹. Bei der Auswahl der Pflanzen wurde besonders darauf Gewicht gelegt, eine möglichst große Anzahl von Gattungen zu behandeln, um dadurch einen Überblick über die ganze Familie zu gewinnen.

Gemeinsam mit Hubert Schropp.

Zeichenerklärung in der Tabelle:

Die Hämolyseintensität in dem betreffenden Pflanzenteil ist in der entsprechenden Rubrik mit horizontalen Strichen unter der die Wasserstoffionenkonzentration der Gelatine bezeichnenden Zahl angedeutet:

4 Striche sehr starke Hämolyse,

3 „ starke „

2 „ mittelstarke „

1 Strich schwache „

kein Strich sehr schwache Hämolyse.

Eine Null bezeichnet keine Hämolyse in allen vier Puffern.

Aus folgenden Tabellen (S. 296—303) ist ersichtlich, daß die Saponine weit verbreitete Inhaltsstoffe in der Familie der Karyophyllazeen darstellen, wie die herausgegriffenen Gattungen zeigen. Die bei einigen Pflanzen durchgeführten Cholesterinversuche bestätigen die Eindeutigkeit des Saponinnachweises. Bezüglich der Typen wäre zu bemerken, daß beide in den Karyophyllazeen vorkommen. Der Typus I scheint vorzuherrschen.

Handelt es sich aber darum, alle Pflanzen einer einzigen Gattung zu untersuchen, von der einige Vertreter schon in der Weise, wie oben gezeigt, behandelt wurden, so ist es nicht nötig, ganz genau das Auftreten der Hämolyse zahlenmäßig zu erfassen wie vorher. Es genügt vielmehr, nur mit einem Puffer zu arbeiten und die Hämolyseintensität ungefähr zu schätzen, was nach einiger Übung leicht gelingt. Diese Arbeitsweise wird auch dann beobachtet, wenn man sich nur vergewissern will, ob überhaupt Saponin in der Pflanze vorhanden ist.

Wie in den Tabellen auf S. 304—313 bewiesen wird, verhalten sich bezüglich des Vorhandenseins oder des Fehlens von Saponin die Arten einer Gattung in den meisten Fällen gleich.

¹ Das Herbarmaterial stammt aus dem Naturhistorischen Museum in Wien. Es sei auch an dieser Stelle Herrn Hofrat Keissler für sein großes Entgegenkommen bestens gedankt.

Karyophyllazeen	Wurzel	Stamm	Blatt
<i>Acanthophyllum squarrosum</i> Boiss.		0	6·1 7·4 8·4 10·0 4h 0 0 0
<i>Achyronychia Parryi</i> Hemsl.		6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten	6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten
<i>Allochrusa versicolor</i> Boiss.		0	6·1 7·4 8·4 10·0 35 Minuten
<i>Alsine aizoides</i> Boiss.	6·1 7·4 8·4 10·0 25 Minuten		6·1 7·4 8·4 10·0 25 Minuten
<i>Alsine peplodes</i> (L.) Wahlenberg		0	6·1 7·4 8·4 10·0 30' 4h 4h 30'
<i>Arenaria serpyllifolia</i> L.	6·1 7·4 8·4 10·0 2 Minuten	6·1 7·4 8·4 10·0 2 Minuten	6·1 7·4 8·4 10·0 2 Minuten
<i>Buffonia brachyphylla</i> Boiss.		0	6·1 7·4 8·4 10·0 12h 0 0 12h
<i>Colobanthus subulatus</i> Hock f.		0	
<i>Cometes abyssinica</i> R. Br.		0	0
<i>Cucubalus baccifer</i> L.			
<i>Dianthus barbato-chinensis</i> L.	6·1 7·4 8·4 10·0 10 Minuten	6·1 7·4 8·4 10·0 10 Minuten	6·1 7·4 8·4 10·0 3 Stunden
<i>Dicheranthus plocamoides</i> Weeb.		0	0
<i>Drymaria cordata</i> Willd.		0	0

Blüte			Frucht	Same
Kelch	Korolle	Staubgefäße		
6·1 7·4 8·4 10·0 40' 4h 12h 0	6·1 7·4 8·4 10·0 35' 40' 40' 40'	0		6·1 7·4 8·4 10·0 2' 5' 5' 5'
6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten				
0				
				6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten
6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten				6·1 7·4 8·4 10·0 1 Stunde
0			0	0
0				6·1 7·4 8·4 10·0 20 Minuten
6·1 7·4 8·4 10·0 10 Minuten			0	6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten
				6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten

Karyophyllazeen	Wurzel	Stamm	Blatt
<i>Drypis spinosa</i> L.		0	6·1 7·4 8·4 10·0 10h 0 0 16h
<i>Gypsophila elegans</i> Bieb.	6·1 7·4 8·4 10·0 8 Minuten	6·1 7·4 8·4 10·0 3 Stunden	6·1 7·4 8·4 10·0 1 Stunde
<i>Heliosperma chromodonium</i> Rohrb.= <i>Silene chromodonta</i>			
<i>Herniaria cinerea</i> DC.			
<i>Loeflingia hispanica</i> L.		6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten	
<i>Lyallia Kerguelensis</i> Hook.		0	0
<i>Lychnis coronaria</i> (L.) Desr.			
<i>Moehringia muscosa</i> L.			
<i>Moehringia trinervia</i> Clairv.	6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten	6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten	6·1 7·4 8·4 10·0 5 Minuten
<i>Pterocoptis pyrenaica</i> Berger		6·1 7·4 8·4 10·0 10 Minuten	6·1 7·4 8·4 10·0 10 Minuten
<i>Pteranthus echinatus</i> Desf.		0	0
<i>Pycnophyllum Lechlerianum</i> Rohrb.			6·1 7·4 8·4 10·0 3 Stunden
<i>Queria hispanica</i> Löfl.		0	

[illegible]

Karyophyllazeen	Wurzel	Stamm	Blatt
<i>Sagina nodosa</i> (L.) Bartl.	<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 15 Minuten	<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 20 Minuten	<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 20 Minuten
<i>Sagina procumbens</i> L. Presl			
<i>Sagina subulata</i> (Sw.)			
<i>Saponaria officinalis</i> L.	<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 5 Minuten	Wurzelholz <u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 15 Minuten	
<i>Schidea Kaalae</i> Wawra		0	0
<i>Scleranthus annuus</i> L.	<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 2 Stunden	0	0
<i>Silene densiflora</i> Urv.			0
<i>Silene coeli-rosa</i> (L.) A. Br. = = <i>Viscaria cardinalis</i>			
<i>Spergularia arvensis</i> Cambess.	<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 10 Minuten	<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 8 Minuten	<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 5 Minuten
<i>Spergularia azorica</i> Lebel.			
<i>Sphaerocoma Aucheri</i> Boiss.		<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 10 Minuten	
<i>Stipulicida setacea</i> Michx.	0	0	0
<i>Telephium Imperati</i> L.		<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 30' 40' 45' 0	<u>6·1</u> <u>7·4</u> <u>8·4</u> <u>10·0</u> 30' 40' 45' 0

Blüte			Frucht	Same
Kelch	Korolle	Staubgefäße		
6·1 7·4 8·4 10·0	6·1 7·4 8·4 10·0			6·1 7·4 8·4 10·0
5 Minuten	20 Minuten			30 Minuten
				6·1 7·4 8·4 10·0
				5 Minuten
				6·1 7·4 8·4 10·0
				5 Minuten
0				
0	0			6·1 7·4 8·4 10·0
				5 Minuten
				6·1 7·4 8·4 10·0
				5 Minuten
				6·1 7·4 8·4 10·0
				15 Minuten
				6·1 7·4 8·4 10·0
				5 Minuten
			6·1 7·4 8·4 10·0	
			10 Minuten	
0				
			6·1 7·4 8·4 10·0	6·1 7·4 8·4 10·0
			40' 40' 0 0	5' 5' 7' 8'

Karyophyllazeen	Wurzel				Stamm				Blatt			
<i>Tunica saxifraga</i> (L.) Scop.	<u>6·1</u>	<u>7·4</u>	<u>8·4</u>	<u>10·0</u>	<u>6·1</u>	<u>7·4</u>	<u>8·4</u>	<u>10·0</u>	<u>6·1</u>	<u>7·4</u>	<u>8·4</u>	<u>10·0</u>
	10 Minuten				10 Minuten				20 Minuten			
<i>Uebellinia abyssinica</i> Hochst.									0			
<i>Vaccaria grandiflora</i> Jaub. und Spach.	<u>6·1</u>	<u>7·4</u>	<u>8·4</u>	<u>10·0</u>	<u>6·1</u>	<u>7·4</u>	<u>8·4</u>	<u>10·0</u>	<u>6·1</u>	<u>7·4</u>	<u>8·4</u>	<u>10·0</u>
	3 Minuten				20 Minuten				30 Minuten			
<i>Velezia rigida</i> L.					0							

Gemeinsam mit Herta Newesely:

Die Hämolyseintensität wird mit Kreuzen bezeichnet, u. zw. 5 Kreuze sehr stark, 4 stark, 3 mittelstark, 2 schwach und 1 Kreuz sehr schwach. Keine Hämolyse wird mit einer Null bezeichnet.

Aus der nachstehenden Übersicht (S. 304—313) läßt sich folgendes deutlich erkennen:

1. Die untersuchten Gattungen der Karyophyllazeen zeigten in ihren Arten entweder durchgehend das Vorhandensein von Saponin oder dessen Abwesenheit.

Eine Ausnahme bilden lediglich *Dianthus callizonus*, *Dianthus petraeus*, *Arenaria tetraquetra* und wenige *Alsine*-Arten, die frei von Saponin zu sein scheinen. Diese Unstimmigkeit mag vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß von den als saponinfrei gefundenen Pflanzen nicht alle Teile zur Verfügung standen und untersucht wurden, denn gerade im nicht untersuchten Teil konnte Saponin vorhanden sein.

2. Bezüglich der Verteilung des Saponins in den einzelnen Pflanzenteilen verhalten sich die untersuchten Pflanzenteile verschieden. Bei einigen Pflanzen konnte in allen untersuchten Teilen Saponin nachgewiesen werden, bei anderen hingegen nur in einzelnen Teilen. Im letzteren Falle gewinnt man den Eindruck, daß die Samen häufiger

Blüte			Frucht	Same
Kelch	Korolle	Staubgefäße		
6·1 7·4 8·4 10·0 =====	6·1 7·4 8·4 10·0 =====	6·1 7·4 8·4 10·0 =====		6·1 7·4 8·4 10·0 =====
10 Minuten	10 Minuten	15 Minuten		4 Minuten
0			0	6·1 7·4 8·4 10·0 =====
				5 Minuten
6·1 7·4 8·4 10·0 =====		6·1 7·4 8·4 10·0 =====		6·1 7·4 8·4 10·0 =====
30 Minuten		20 Minuten		3 Minuten
	0			6·1 7·4 8·4 10·0 =====
				15 Minuten

und mehr Saponin enthalten als die übrigen Pflanzenteile. Auf die Samen folgen die Blüten.

- Es ist auffallend, daß im Samen sich hauptsächlich der Keimling durch Hämolysewirkung auszeichnet. Wenn sich im Nährgewebe aber dennoch Saponin nachweisen läßt, so gewöhnlich nur in geringerer Menge als im Keimling. Die Samenschale war mit Ausnahme von *Cucubalus baccifer* und *Saponaria multiflora alba* frei von Saponin.

Untersuchung einiger Solanazeen.

Im Anschluß daran sei noch über einige Solanazeen berichtet. Diese waren zum Teil schon vorher als saponinhaltig bezeichnet worden (Dominguez und Mitarbeiter). Da aber aus den Angaben der Autoren nicht ersichtlich ist, in welcher Weise sie das Saponin feststellen, so muß man annehmen, daß hiezu die Hämolyse in vitro Anwendung fand. Dabei würde natürlich Solanin, dessen Anwesenheit bei Solanazeen häufig ist, sich von den eigentlichen Saponinen nicht unterscheiden lassen. Durch die Untersuchung in Blutgelatine und mit Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration läßt sich diese Frage mit ziemlicher Sicherheit beantworten. Es wurden drei Gelatinen von $p_H = 6.1, 8.4$ und 10.0 verwendet.

Pflanzenteile, die Hämolyse gaben, wurden als positiv, solche, die keine Hämolyse zeigten, als negativ bezeichnet. Die Zahlen geben die verwendeten p_H an. Aufstellung S. 331—333.

Karyophyllazeen	Wurzel			Stamm			Blatt
	Holz	Rinde	Mark	Holz	Rinde	Mark	
<i>Arenaria caespitosa</i> Phil.							
„ <i>graminifolia</i> Arduin				0	0	0	0
„ <i>grandiflora</i> Coss. et Wilk.				0	0	0	0
„ <i>lanceolata</i> All.				++++	++++	++++	0
„ <i>pungens</i> Clem.							
„ <i>purpurea</i> Pers.				++++	++++	++++	++++
„ <i>tetraquetra</i> L.				0	0	0	0
<i>Alsine corymbulosa</i> Boiss.				0	0	0	†
„ <i>fasciculata</i> Wahlenberg	0	0	0	0	†	0	
„ <i>globulosa</i> C. A. Mey.				0	0	0	
„ <i>juniperina</i> Wahlenberg				0	0	0	†
„ <i>laricifolia</i> Crantz				0	0	0	
„ <i>liniflora</i> Vis.							++
„ <i>pinifolia</i> Fenzl							+++
„ <i>procumbens</i> Fenzl	0	0	0	0	0	0	†
„ <i>rostrata</i> Fenzl	0	0	0	0	0	0	
„ <i>verna</i> Wahlenberg	0	0	0	0	0	0	0
<i>Buffonia tenuifolia</i> L.	0	0	0	0	0	0	0
<i>Cerastium alpinum</i> (L.)				0	0	0	0
„ <i>Biebersteinii</i> De.							
„ <i>Boissieri</i> Gren.							

Blatt- epid.	Blüte				Frucht		Same			Anmerkung
	Kelch	Ko- rolle	Fruchtk.	Staub- gefäße	reif	unreif	Schale	Nähr- gew.	Keiml.	
							0	0	++++	
0	0	+++								
0	0	+++	++	0						
0	++++	+++++	+++++	+++++						
							0	0	++++	
++++	++++	++++	+++	+++++						
0	0	0	0	0						
+										
	0				0		0	0	++++	
	0									
	+						0	0	0	
	0	0			0					
	+	0					0	0	0	
	0									
	0	0	0	0						
	0	0	0	0						Same +
	0	0	0	0			0	0	0	
							0	0	0	
							0	0	0	

Karyophyllazeen	Wurzel			Stamm			Blatt
	Holz	Rinde	Mark	Holz	Rinde	Mark	
<i>Cerastium caespitosum</i> Triana	0	0	0	0	0	0	0
„ <i>glomeratum</i> Thuill.	0	0	0	0	0	0	0
„ <i>glutinosum obscurum</i>	0	0	0	0	0	0	0
„ <i>ovatum</i> Schur.				0	0	0	0
„ <i>pennsylvanicum</i> Hornem.							
„ <i>semidecandrum</i> L.				0	0	0	0
„ <i>tomentosum</i> L.							
<i>Cucubalus baccifer</i> L.							
<i>Dianthus alpestris</i> Stern- berg							
„ <i>arenarius</i> L.	††††	††††	0	†††	††††	0	††††
„ <i>atrococcineus</i>							
„ <i>banaticus</i> Heuff.							
„ <i>barbatus</i> L.				††	††	0	††
„ <i>chinensis</i> L.	††††	††††		0	†††	0	†††
„ <i>callizonus</i> Schott	0	0		0	0	0	0
„ <i>Carthusianorum</i> L.	†	0		0	†	0	0
„ <i>Caryophyllus</i> L.							
„ <i>graniticus</i> Jord.							
„ <i>hybridus</i> Schmidt							
„ <i>Knapii</i> Aschers				0	0	0	0
„ <i>neglectus</i> Loisel.							

[illegible]

Karyophyllazeen	Wurzel			Stamm			Blatt
	Holz	Rinde	Mark	Holz	Rinde	Mark	
<i>Dianthus pelviformis</i> Heuff.							
„ <i>petraeus</i> Waldst.				0	0	0	0
„ <i>plumarius</i> L.	++++	++++		++++	++++		++++
„ <i>Sternbergii</i> Sibth.				0	0	0	0
„ <i>suavis</i> Willd.							
„ <i>subacaulis</i> Vill.				0	0	0	0
„ <i>silvestris</i> Wulf.				0	0	0	+
<i>Gypsophila cerastoides</i> Don.				+++	+++++	+++	+++++
„ <i>muralis</i> L.							
„ <i>paniculata</i> L.							
„ <i>repens</i> L.							
„ <i>scorzonerifolia</i> Ser.	++++	+++++					+++
„ <i>Stevenii</i>							0
„ <i>transsylvanica</i> Spreng.							
<i>Heliosperma alpestre</i> Reichb. = <i>Silene alpestris</i>	+++	+++		0	0	0	0
<i>Lychnis calcedonica</i> L.	++	++++		++++	++++	++++	++++
„ <i>Coronaria</i> Desr.	0	++					
„ <i>Flos cuculi</i> L.	++++	++++		++++	++++	++++	++++
„ <i>Flos Jovis</i> Desr.				0	0	0	0
„ <i>fulgens</i> Fisch.				++++	++++	0	++++
„ <i>grandiflora</i> Jacq.							

[illegible]

Karyophyllazeen	Wurzel			Stamm			Blatt
	Holz	Rinde	Mark	Holz	Rinde	Mark	
<i>Malachium aquaticum</i> Fries = <i>Stellaria aquatica</i>							
<i>Melandrium album</i> (Mill.) Garcke	†††	††††		0	†††		0
" <i>rubrum</i> (Weig) Garcke	†††	††††		†††	††††	†††	††††
<i>Paronychia serpyllifolia</i> DC.				††	††††	††	†††
<i>Saponaria bellidifolia</i> Sm.							
" <i>multiflora alba</i>				††	†††	††	
" <i>ocymoides</i> L.	†††	††††		†††	††††	†††	†††††
<i>Silene acaulis</i> L.							
" <i>Armeria</i> L.	†††	††††		†††	†††		†††††
" <i>Asterias grandifolia</i> Griseb.							
" <i>Bergeri</i>							
" <i>dichotoma</i> Ehrh.	0	†††		††	†††		††††
" <i>Fortunei</i> Vis.							
" <i>inflata</i> Sm.				††††	†††††		†††††
" <i>maritima</i> With.	†††	††††		†††	†††		†††††
" <i>nutans</i> L.	0	††††		†††	††††		†††††
" <i>orientalis</i> Mill.							
" <i>pendula</i> L.							
" <i>pseudo-Atocion</i> Guss.	0	††††		†	†	0	††††
" <i>Reichenbachii</i> Vis.	0	0		0	0	0	0
" <i>reticulata</i> Fenzl.	0	††††		0	0		0

Blatt- epid.	Blüte				Frucht		Same			Anmerkung
	Kelch	Ko- rolle	Frucht.	Staub- gefäße	reif	unreif	Schale	Nähr- gew.	Keiml.	
							0	0	0	
0	0	0	††	0						
0	††††	††††	††††							
†††										Häutige Neben- blätter 0
							0	0	††††	
							†††	†††	††††	
†††††	†††††	††††	†††††	†††††		†††††	0	††	†††††	Griffel ††††
										Same †††††
†††	†††††	†††	††††	†††††	†††††		0	0	†††	Nagel der Ko- rolle †††††
							0	0	††††	
							0	0	††††	
0	†††	††	††††	0		†††	0	0	††††	Griffel †††
							0	0	††††	
0	††	†††	††††	†††		††††				
††							0	0	††††	
††	†††	†††	†††††	0						
							0	0	††††	
							0	0	†††	
†††	†††	††††	††††	0		††††	0	0	†††	Nagel der Ko- rolle 0
0	0	0	0	0			0	0	††††	
0	0	†††	††††	0			0	0	†††	Nagel der Ko- rolle ††††

Karyophyllazeen	Wurzel			Stamm			Blatt
	Holz	Rinde	Mark	Holz	Rinde	Mark	
<i>Silene rupestris</i> L.	††	††††		0	†		†
„ <i>Saponaria</i> Cav. = <i>glauca</i>		†††		††	††††		††††
„ <i>Schafta</i> Gmel.							
„ <i>tatarica</i> Pers.							
„ <i>Zawadskii</i> Herbach				0	0	0	†
<i>Stellaria medea</i> Cyrill.	0	0		0	0	0	0
„ <i>uliginosa</i> Murr.				0	0	0	0
<i>Viscaria alpina</i> (L.) Don.							
„ <i>candida</i>							
„ <i>coerulea</i>							
„ <i>Dunetti</i>							
„ <i>elegans picta</i>							
„ <i>vulgaris</i> Röhl (= <i>Lychnis Viscaria</i> L.)	†††	††††		†††	†††		†††

Solanazeen.

1. *Acnistus arborescens* Schlecht.

Positiv: Same: stark, wenig ansteigend von $p_H = 6.1$ nach $p_H = 10.0$.

2. *Acnistus cauliflorus* Schott.

Negativ: Blatt.
Stengel.
Blüte.
Fruchtknoten.

3. *Capsicum microcarpum* Cav.

Positiv: Same: sehr stark.
Blatt: mittelstark. In allen Puffern gleich.

Blatt- epid.	Blüte				Frucht		Same			Anmerkung
	Kelch	Ko- rolle	Fruchtk.	Staub- gefäße	reif	unreif	Schale	Nähr- gew.	Keiml.	
†	†††	†††	†††	†††	†††		0	0	0	Griffel †††
††††	†††	††††	††††	†††			0	0	†††	Griffel †††
							0	0	††††	
							0	0	††††	
†	0	0	††	††			0	0	†††	
0	0	0	0	0	0		0	0	0	
0	0	0	0	0						
							0	0	††	
							0	††	†††	
							0	†††	0	
							††	††	††	
							0	††	†††	
††	†††		†††			†††				Same ††††

Negativ: Stengel.
Perikarp.

4. *Cestrum Parqui* L'Hevit.

Positiv: Blatt und Blumenblätter: stark.
Stengel: sehr schwach.
Perikarp: schwach. In allen Puffern gleich.

Negativ: Same.

5. *Cestrum pseudoquina* Mart.

Positiv: Blatt sehr stark. Etwas ansteigend von $p_H = 6.1$ bis $p_H = 10.0$.

Negativ: Stengel.
Blüte.

6. *Cestrum Sendtnerianum* Mart.

Positiv: Blatt: schwach. Etwas ansteigend von $p_H = 6.1$ nach $p_H = 10.0$.

Negativ: Blüte.

7. *Cestrum sessiliflorum* Schott.

Positiv: Blatt: sehr stark. In allen drei Puffern gleich.
Blüte: sehr stark. In allen drei Puffern gleich.

8. *Solanum angustifolium* Lam.

Positiv: Blatt und Stengel: sehr stark. Im $p_H = 6.1$ ansteigend nach $p_H = 10.0$.

9. *Solanum bonariense* L.

Positiv: Blatt: schwach, ansteigend von $p_H = 6.1$ nach $p_H = 10.0$.

Negativ: Stengel.
Same.

10. *Solanum Capsicastrum* Link.

Positiv: Mesokarp: schwache Hämolyse in $p_H = 6.1$.

Negativ: Blatt.
Exokarp.
Samenschale.
Endosperm.

11. *Solanum chenopodium* F. Muell.

Positiv: Perikarp: sehr schwach, etwas ansteigend nach $p_H = 10.0$.

Negativ: Same.
Blatt.
Stengel.

12. *Solanum giganteum* Jacq.

Negativ: Blatt.
Stengel.
Perikarp.
Same.

13. *Solanum grandiflorum* Desf.

Negativ: Blatt.
Stengel.
Knospe.
Same.

nach Gleichzeitig wurden alle hämolytisch wirkenden Solanazeen mit Selen-Schwefelsäure geprüft. Bei keiner einzigen Pflanze konnte ein positives Resultat erzielt werden.

gend Nach den vorliegenden Ergebnissen ist es also nicht wahrscheinlich, daß die untersuchten Solanazeen Solanin enthalten. Es ist zwar die Möglichkeit vorhanden, daß in diesen Pflanzen neben Saponin auch Solanin vorkommt. Das Saponin müßte aber dann einen Typus II haben, der imstande ist, die Hämolysewirkung von saurem Medium ungefähr auf das gleiche Niveau zu bringen, wie das Solanin im alkalischen. Viel wahrscheinlicher aber ist die Deutung, daß es sich hier nur um ein Saponin vom Typus I handelt, insbesondere wenn man den negativen Ausfall der Farbreaktion auf Solanin berücksichtigt.

nach Zusammenfassung.

Die bereits in einer früheren Arbeit zum Nachweise von Saponin in der Pflanze angegebene Methode der Blutgelatine wird weiter ausgebaut.

Im ersten Abschnitt wird ausführlich die Bereitung der Blutgelatine beschrieben. Es werden Gelatinen mit vier verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen hergestellt, u. zw. $p_H = 6.1, 7.4, 8.4, 10.0$. Ferner werden die zu befolgenden Vorsichtsmaßregeln bei der Herstellung von Schnitten durch Pflanzenteile zwecks Lokalisationsbestimmung und das Einlegen derselben in die Blutgelatine angegeben.

ach Im zweiten Abschnitt wird der Einfluß der p_H auf die Hämolyse berücksichtigt. Durch Verwendung von vier verschieden gepufferten Gelatinen ist es möglich, den Typus der Saponine zu erschließen, wenn man die Hämolyseintensität in den vier Puffern vergleicht. An Hand einiger Beispiele wird der Beweis erbracht, daß die Unterscheidung von Typus I und II sowohl bei einem sauren als auch bei einem neutralen Saponin möglich ist. Ebenso läßt sich das Solanin auf diese Weise von den eigentlichen Saponinen unterscheiden.

Zur sicheren Identifizierung wird die Entgiftbarkeit der Saponine durch Cholesterin benutzt. Durch Kochen eines Schnittes in Cholesterinlösung verschwindet die Hämolysewirkung; das Saponin wurde durch das Cholesterin in der Zelle gebunden und dadurch entgiftet. Mit siedendem Xylol läßt sich aber die Saponin-Cholesterinverbindung, die ja in der Zelle noch vorhanden ist, spalten, dadurch wird das Saponin wieder frei und kann, in Blutgelatine gebracht, wieder Hämolyse hervorrufen. Da aber die Entgiftbarkeit durch Cholesterin und die Spaltbarkeit des Cholesterids eine typische Eigenschaft der Saponine ist, erscheint dadurch die Unterscheidung von anderen hämolytisch wirkenden Stoffen möglich, wie an Hand zweier Beispiele bewiesen werden konnte.

Im vierten Abschnitt wird die Methode praktisch angewendet. Vorerst wird die genaue Ablesung und die Auswertung der Hämolyse erläutert und in dieser Weise eine Anzahl von Karyophyllazeen (37 verschiedene Gattungen) untersucht, um einen Überblick über die Familie zu gewinnen. Es wird hierbei festgestellt, daß der Großteil der untersuchten Gattungen saponinhaltig ist und daß das Saponin meist dem Typus I entspricht. Da es aber nicht immer notwendig ist, die Ablesung so ausführlich durchzuführen, wurden in vereinfachter Weise weitere Karyophyllazeen untersucht, wobei von jeder Gattung möglichst viele Arten behandelt wurden. Aus der Aufstellung kann geschlossen werden, daß sich die Arten einer Gattung jeweils gleich verhalten. In den Samen findet sich das Saponin hauptsächlich im Keimling.

Einige untersuchte Solanazeen ließen nur die Anwesenheit von Saponin erkennen. Solanin konnte keines nachgewiesen werden.

Literatur.

1. R. Fischer, Pharm. Monatshefte, 9. I. (1928), Heft I, und Vortrag Hamburger Naturforscherversammlung 1928, Referat in Pharmazeut. Ztg., 1928.
2. R. Fischer und J. Thiele, Österr. Botan. Ztschr. 78, 1929, Heft 4, S. 325.
3. A. Jarisch, Biochem. Ztschr. 134, 1922, S. 163.
4. K. Hering, Arch. Pharmaz. und Ber. D. Pharm. Ges. 1930, Heft 1, S. 36.
5. L. Kofler und Z. Lázár, Arch. Pharmaz. und Ber. D. Pharm. Ges. 265, 1927, S. 610.
6. R. Fischer, Biochem. Ztschr. 209, 1929, S. 319.
7. L. Kofler, R. Fischer und H. Newesely, Arch. Pharmaz. und Ber. D. Pharm. Ges. 1929, Heft 9, S. 685.
8. L. Kofler und H. Raum, Biochem. Ztschr. 219, 1930, S. 335.
9. I. A. Dominguez, I. F. Molfino und E. L. de Ganelli, Trabajos del Instituto de Botanica y Farmakologia de Buenos Aires No. 40, 1919.